

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE DIJON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

André COINTOT

Licencié ès Sciences Physiques

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de la formation
et de la stabilité de composés d'addition
du fluorure de bore

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

soutenues le 4 MARS 1967 devant la Commission d'Examen

MM. J. DECOMBE

Président

P. LAFFITTE

J. TIROUFLET

P. BARRET

} *Examineurs*

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE DIJON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

André COINTOT

Licencié ès Sciences Physiques

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de la formation
et de la stabilité de composés d'addition
du fluorure de bore

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

soutenues le 4 MARS 1967 devant la Commission d'Examen

MM. J. DECOMBE *Président*

P. LAFFITTE
J. TIROUFLET
P. BARRET

} *Examineurs*

THESIS

UNIVERSITY

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE DIJON

ANNEE 1967

LE CHAOS DE DYNAMIQUE ET SCIENCES PHYSIQUES

1967

ANDRÉ COINTOT

LA CHAOS DE DYNAMIQUE ET SCIENCES PHYSIQUES



PREMIERE THÈSE

Présentation à l'École de la Faculté
de la Faculté de Sciences
de la Faculté de Sciences

DEUXIEME THÈSE

Propositions données par la Faculté

à M. 1967 devant la Commission d'Examen

M. 1967

1967

1967

1967

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE DIJON

Doyen

M. CIRY Raymond

Assesseur

M. BOUCHARD Jean

Professeurs titulaires

M. LAGRANGE François
M. DECOMBE Jean
M. D'ORGEVAL-DUBOUCHET Bernard
M. ARNAL Claude
M. HUSSON Roger
M. TIROUFLET Jean
M. MARIOT Louis
M. ARBAULT Jean
M. BARRET Pierre
M. CLEMENT Guy
M. BARON Christian
M. NOIROT Charles
M. HENRY Pierre

Professeurs à titre personnel

M. AMIOT Raymond
M. RAT Pierre

Professeurs sans chaire

M. CHAUDONNERET Jean
M. BUGNON Louis
M. MANGIN J. Philippe
Mme WATELLE Ginette
M. FOURNARI Pierre
M. PIGEAUD Pierre
M. VERNIER Pierre
M. MORET-BAILLY Jacques

Maîtres de Conférences

M. CACHON Pierre
M. HANEN Albert
M. GODEFROY Lucien
M. TINTANT Henri
M. GUYOT Roger
Mme GODEFROY Geneviève
M. TOPENTCHAROV

Professeur Honoraire

M. DENIS Robert

A MONSIEUR PIERRE BARRET

Professeur à la Faculté des Sciences de Dijon
Témoignage de ma profonde gratitude.

A Nicole et Béatrice

En témoignage de mon affection

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides sous la direction de Monsieur le Professeur P. BARRET.

Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour l'accueil bienveillant qu'il m'a réservé dans son laboratoire et pour les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je prie Monsieur le Professeur P. LAFFITTE d'agréer l'expression de ma vive gratitude pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être membre de mon jury de thèse.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur J. DECOMBE pour avoir bien voulu présider ce jury et Monsieur le Professeur J. TIROUFLET pour avoir accepté d'en être membre.

Je tiens à exprimer ma sympathie à tous mes camarades, ainsi qu'aux Collaborateurs et Aides-Techniques du laboratoire pour leur aide précieuse et amicale.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	9
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE . GENERALITES	11
<u>PARTIE I . FORMATION DE COMPOSES DE COORDINATION</u>	
<u>AVEC LES SULFATES ET CERTAINS ANHYDRIDES ORGANIQUES</u>	
A - Composés de coordination avec les sulfates anhydres	
- Bibliographie	17
- Appareillage	17
- Cinétique de formation	19
1) Nombre de moles fixées en fonction du temps	19
2) Influence de l'épaisseur du lit réactionnel	21
3) Influence de la pression	21
- Processus de formation	23
- Réactions de dissociation	28
- Etude d'autres sulfates	28
- Analyse radiocristallographique	29
B - Composés de coordination de BF_3 avec certains anhydrides organiques	
- Bibliographie	36
- Préparation des échantillons	37
- Produits préparés	
. Anhydride succinique/ BF_3	37
. Anhydride méthylsuccinique/ BF_3	38
. Anhydride tétra et hexahydrophthalique/ BF_3	39

PARTIE II . DIAGRAMME D'EQUILIBRE

A - Définition du système et justification de la méthode	
- 1 Cas d'une solution non saturée	42
. Etude thermodynamique	43
a) Solution parfaite	46
b) Solution régulière et mélange simple.	47
c) Solution réelle	48
- 2 Cas d'une solubilité partielle	49
- 3 Justification de la méthode	51
B - Méthode d'étude des équilibres	
- Description de la méthode	56
- Etude des facteurs qui conditionnent la précision à attendre de la méthode	61
- Etude de l'élargissement apparent du domaine de métastabilité en fonction du volume de l'enceinte réactionnelle	65
- Etude de la pente de la courbe de variation thermique de pression à volume constant	74
- Etude des variations de composition de la phase condensée	76
C - Appareillage.....	80
D - Résultats expérimentaux : Courbes isostères	84
I . Système $M_2SO_4/M_2SO_4 \cdot xBF_3$	
A . Conditions expérimentales	85
B . Résultats	86
1 - Systèmes $K_2SO_4/K_2SO_4 \cdot BF_3$ et $K_2SO_4 \cdot BF_3/K_2SO_4 \cdot 2BF_3$	86
2 - Systèmes $Na_2SO_4/Na_2SO_4 \cdot BF_3$ et $Tl_2SO_4/Tl_2SO_4 \cdot BF_3$	88
3 - Systèmes $Cs_2SO_4 \cdot BF_3/Cs_2SO_4 \cdot 2BF_3$.	90

II .	Système anhydride/anhydride/BF ₃	
A .	Conditions expérimentales	93
B .	Résultats expérimentaux	93
1 -	Anhydride succinique/BF ₃	93
2 -	Anhydride méthylsuccinique/BF ₃	93
3 -	Anhydride tétra et hexahydrophthalique/BF ₃	95
III .	Précision des mesures	99
E -	Interprétation des résultats . Courbes isothermes	
I .	Système liquide-gaz	101
-	Système K ₂ SO ₄ /K ₂ SO ₄ .BF ₃	105
-	Système K ₂ SO ₄ .BF ₃ /K ₂ SO ₄ .2BF ₃	106
-	Système Na ₂ SO ₄ /Na ₂ SO ₄ .BF ₃ et Tl ₂ SO ₄ /Tl ₂ SO ₄ .BF ₃	107
-	Système Cs ₂ SO ₄ .BF ₃ /Cs ₂ SO ₄ .2BF ₃	109
-	Système anhydride méthylsuccinique/BF ₃	111
II .	Système solide-gaz	112
-	Anhydride succinique/BF ₃	112
-	Anhydride hexahydrophthalique/BF ₃	113
III .	Système solide-liquide-gaz	113

PARTIE III . APPLICATION DE NOTRE METHODE D'ETUDE DES
SYSTEMES DIVARIANTS A L'ETUDE DE L'ADSORPTION D'UN GAZ
SUR UN SOLIDE

I .	Tracé des isostères	119
II .	Tracé des isothermes	121
III .	Appareillage	122
IV .	Résultats	125

- Etude du système $\text{NiO} - \text{CO}_2$	125
- Système $\text{NiS}_2 - \text{SO}_2$	128
- Conclusions	130
<u>CONCLUSIONS GENERALES</u>	132
<u>RESUME</u>	136
<u>INDEX BIBLIOGRAPHIQUE</u>	139

INTRODUCTION.

Ce travail est consacré à l'étude de la réactivité des systèmes constitués par le fluorure de bore gazeux et des composés minéraux ou organiques solides.

La nature particulière des systèmes étudiés nous a conduit à envisager le point de vue thermodynamique de préférence au point de vue cinétique. En effet notre étude a porté sur des réactions d'addition conduisant à des équilibres chimiques entre un gaz et une solution à deux constituants de composition variable, car les produits d'addition, dans les domaines de température envisagés sont liquides et ont la propriété de dissoudre les composés à partir desquels ils sont formés.

Les états d'équilibre de tels systèmes dépendent de la composition de la phase liquide. Les méthodes classiques d'étude des équilibres hétérogènes sont généralement insuffisantes pour effectuer la détermination complète des diagrammes d'équilibre de ces systèmes. Ceci nous a conduit à mettre au point une méthode permettant d'obtenir directement les courbes qui traduisent l'équilibre du système, la masse des phases condensées étant maintenue constante.

Nous nous sommes particulièrement attachés à préciser les limites d'utilisation de cette méthode et les conditions expérimentales les plus favorables à sa mise en œuvre.

Notre étude a porté sur deux types de système :

1. Les systèmes sulfates métalliques - fluorure de bore.
2. Les systèmes anhydrides organiques - fluorure de bore.

Nous avons choisi d'étudier les composés d'addition du fluorure de bore sur les sulfates métalliques anhydres car aucune étude systématique de ces corps n'avait été entreprise jusqu'alors. Les travaux de P. BAUMGARTEN et de ses collaborateurs avaient permis de démontrer l'existence de composés d'addition sur les sulfates des métaux alcalins et sur le sulfate de thallium. Mais aucune étude des conditions d'équilibre de ces systèmes n'avait été faite.

L'existence probable de composés d'addition entre BF_3 et les anhydrides succinique et succiniques monosubstitués d'une part et les anhydrides phtalique, tétrahydrophtalique et hexahydrophtalique d'autre part nous avait été signalée à la suite de tra-

vaux effectués au laboratoire de Chimie Organique sur la formation de composés de condensation entre le ferrocène et ces anhydrides. Nous avons donc entrepris de préciser les conditions d'existence et la nature des composés d'addition anhydride - BF_3 . Au cours de cette étude préliminaire il est apparu que ces systèmes étaient du même type que ceux obtenus à partir des sulfates métalliques anhydres, en particulier ils obéissent au même type de lois thermodynamiques. Une connaissance plus approfondie du domaine de stabilité de ces composés pouvait d'autre part être intéressante car l'on peut supposer que ce sont des composés intermédiaires dans les réactions de condensation du type Friedel et Crafts en présence de BF_3 . Nous avons donc effectué une étude des diagrammes d'équilibre de ces composés d'addition.

La détermination des diagrammes d'équilibre n'a pas été notre seul but, nous avons voulu donner une interprétation thermodynamique à l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus. Ceci nous a conduit à analyser la forme des isothermes pression-concentration et des isostères pression-température afin de préciser à quel type de solution correspondaient ces mélanges.

Enfin nous avons envisagé l'application de notre méthode à d'autres problèmes et plus particulièrement à l'étude de l'adsorption d'une phase gazeuse sur une phase solide.

Le plan de notre travail est le suivant :

La première partie est consacrée à l'étude des conditions de formation des composés d'addition et de la nature des systèmes obtenus.

Dans la seconde partie, nous exposerons la méthode d'étude des diagrammes d'équilibre, les résultats obtenus et leur interprétation thermodynamique.

Enfin la troisième partie est réservée à l'application de la méthode à l'étude de l'adsorption de CO_2 sur NiO et de SO_2 sur NiS_2 .

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

GENERALITES

Les études sur le trifluorure de bore se sont multipliées depuis une quinzaine d'années tant au point de vue du mode de préparation que des propriétés chimiques de ce composé, en raison de son utilisation croissante, principalement en synthèse organique.

BF_3 est un gaz doué d'une grande réactivité chimique. La molécule de BF_3 a, en particulier, la possibilité de se fixer sur l'anion d'un sel cristallisé ou sur une molécule neutre par une liaison de covalence de coordination. Ceci s'explique par la configuration électronique du bore à l'intérieur de la molécule.

Les interprétations des diagrammes de diffraction électronique et du spectre RAMAN conduisent à représenter la molécule de BF_3 par le modèle suivant. Fig. I. L'atome de bore occupe le centre d'un triangle équilatéral, les atomes de fluor étant situés sur les trois sommets.

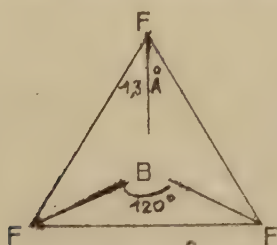


Fig. 1

Les trois angles de valence sont égaux et valent 120° . L'absence de moment dipolaire exclut la possibilité de formation de composés d'addition du type de ceux que l'on obtient avec des molécules polaires comme NH_3 . Mais la structure électronique du bore à l'intérieur de la molécule de BF_3 rend possible la formation de composés dits de "pénétration".

L'atome de bore dispose sur sa couche superficielle d'un doublet 2s et d'un électron célibataire 2p. L'hybridation du type sp^2 entre ces trois orbitales conduit à envisager trois liens de valence équivalents, situés dans un même plan et formant entre

eux un angle de 120° . Les trois liaisons B-F sont homopolaires ; le bore qui ne possède que six électrons sur sa couche périphérique pourra former une liaison de covalence avec un élément possédant un ou plusieurs doublets libres. L'indice de coordination du bore passe de trois à quatre ; l'hybridation est du type sp^3 tétraédrique. Le bore occupe le centre du tétraèdre, l'élément donneur et les trois atomes de fluor sont situés sur chacun des sommets. La distance B-F et l'angle de valence F-B-F varient suivant la nature de l'élément donneur et de la molécule contenant cet élément (I à 5).

Parmi les composés connus, l'atome donneur est toujours l'un des sept éléments suivants :

N	O	F	H
P	S	Cl	

Nous indiquerons brièvement les principaux types de composés de coordination de BF_3 suivant la nature de l'élément donneur.

I. AZOTE.

BF_3 forme un composé d'addition équimoléculaire avec l'ammoniac (5 à 8), les amines (3 - 9 à 16), les amides (16 à 18) et les nitriles.

2. OXYGENE.

L'eau conduit à la formation de deux composés définis $BF_3 \cdot H_2O$ et $BF_3 \cdot 2H_2O$ (22 à 26). Les acides minéraux forment des composés ayant un caractère plus acide que le produit de départ (27 à 34). BF_3 réagit de même avec les sels minéraux comme les sulfates ou les phosphates (35 - 36), les anhydrides minéraux (37 à 41) et certains anhydrides organiques (16 - 43 - 45). Par action de l'acide fluorhydrique et de l'acide borique sur un carbonate métallique A. RAY et G. MITRA (94 - 95) ont isolé des sels de l'anion $(BF_3O)^{2-}$.

Les alcools et les phénols donnent deux sortes de composés $BF_3 \cdot ROH$ et $BF_3 \cdot 2ROH$ (16 - 27 - 46 - 47). De même les acides carboxyliques forment avec BF_3 : $BF_3 \cdot RCOOH$ et $BF_3 \cdot 2RCOOH$ (16 - 48 - 49). Les éthers, les esters, les aldéhydes et les cétones conduisent à des composés d'addition équimoléculaires (50 à 54).

3. SOUFRE ET PHOSPHORE.

Les composés de coordination dans lesquels l'élément donneur est le soufre ou le phosphore sont peu nombreux et leur existence n'est pas établie avec certitude. Nous indiquerons seulement les composés obtenus avec H_2S et PH_3 qui sont : $BF_3 \cdot H_2S$, $BF_3 \cdot 7H_2S$ (42 - 55), $PH_3 \cdot BF_3$ et $PH_3 \cdot 2BF_3$ (56 - 57).

4. FLUOR.

Ce sont les sels de l'acide HF (58 - 59). Ils forment une classe très importante que nous pouvons diviser en deux groupes :

a) Tétrafluoborates métalliques (60 à 75).

Ils peuvent cristalliser anhydres ou hydratés (76 - 78 à 80), l'eau pouvant être totalement ou partiellement remplacée par NH_3 (71 - 72 - 73 - 76).

b) Tétrafluoborates non métalliques.

Le nombre des composés ainsi obtenus est très grand, nous indiquerons les principaux types :

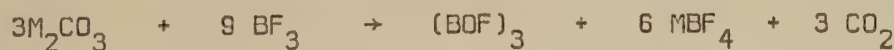
- Tétrafluoborate de carbonium : $R_3C^+BF_4^-$
- Tétrafluoborate de nitilium : $RCNR'^+ \cdot BF_4^-$
- Tétrafluoborate de diazonium : $RN_2^+ \cdot BF_4^-$
- Tétrafluoborate d'oxonium : $RO^+ \cdot BF_4^-$

Composés ne donnant pas de produit d'addition avec BF_3 :

La présence dans une molécule d'un élément donneur d'électron n'est pas une condition suffisante pour qu'il y ait formation d'un composé d'addition avec BF_3 .

BF_3 réagit avec les sulfates des métaux alcalins pour donner un composé d'addition du type $M_2SO_4 \cdot BF_3$ mais ne réagit pas avec le sulfate de lithium, les sulfates alcalino-terreux et le sulfate d'argent (35).

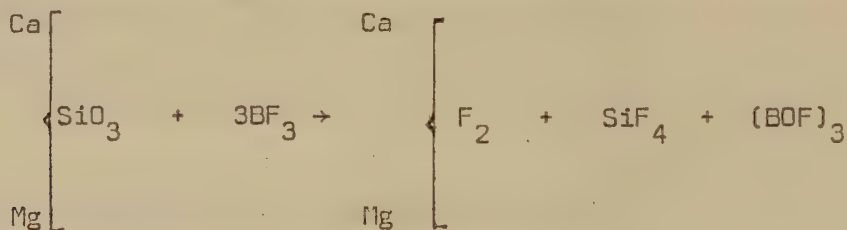
Les carbonates de lithium et de potassium réagissent avec BF_3 entre 220 et 300°C suivant la réaction :



Avec les carbonates de calcium et de magnésium c'est le fluorure qui se forme au lieu du fluoborate.

De même avec le nitrate et le métaborate de potassium, il n'y a pas formation de produit d'addition : le produit obtenu est le fluoborate (38). Avec les oxydes Al_2O_3 , TiO_2 et SiO_2 , BF_3 réagit en donnant le fluorure correspondant et $(\text{BOF})_3$.

Les silicates de magnésium et de calcium de donnent pas de produit d'addition, ce sont les fluorures correspondants qui sont formés :



Une réaction du même type se produit avec $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ (77). Nous avons vu que BF_3 réagissait avec les anhydrides organiques ou minéraux, P_2O_5 et I_2O_5 font exception.

Stabilité thermique des composés de coordination.

La stabilité thermique des composés d'addition dépend de plusieurs facteurs :

Le premier est la nature de l'élément qui assure la liaison. Les composés les plus nombreux et les plus stables sont ceux dans lesquels intervient une des trois liaisons suivantes : B - O , B - N , et B - F. Les composés possédant une liaison B - S ou B - P sont très instables, leur existence n'a souvent été démontrée que par analyse thermique à basse température.

Pour les fluoborates, la nature du métal intervient sur la stabilité. Les fluoborates des métaux alcalins sont dissociés en phase liquide à température supérieure à 400°C . Les fluoborates de tous les autres métaux sont dissociés en-dessous de 200°C , certains sont dissociés en phase solide.

Le second facteur qui intervient sur la stabilité est la nature de la fonction contenant l'élément donneur. Les produits d'addition obtenus avec les amines sont plus stables que ceux qui se forment avec les amides ou les nitriles. Avec l'oxygène comme "donneur", la stabilité décroît dans l'ordre : éthers - alcool - composés carbonylés.

La présence dans la molécule contenant l'élément donneur d'un substituant électronégatif a pour effet de diminuer sa stabilité. H. MEERWEIN et W. PAMWITZ (78) ont mis en évidence ce phénomène à partir du composé acide acétique - BF_3 par substitution progressive par le chlore.

L'effet stérique a également une action sur la stabilité. Une étude de ce phénomène a été faite par H.C. BROWN (51).

Les exemples de produits stables en phase gazeuse sont peu nombreux. La plupart des composés de coordination sont stables en phase solide, mais sont décomposés en phase liquide.

PARTIE I

FORMATION DE COMPOSES DE COORDINATION AVEC
LES SULFATES ET CERTAINS ANHYDRIDES ORGANIQUES

A - COMPOSES DE COORDINATION DE BF_3 AVEC LES

SULFATES ANHYDRES

BIBLIOGRAPHIE.

P. BAUMGARTEN et F. MÜLLER(36) en faisant réagir BF_3 sur le sulfate de potassium anhydre finement pulvérisé, ont isolé un composé d'addition auquel, après analyse chimique, ils ont donné la formule $\text{K}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$. Ils ont remarqué que ce composé pouvait fixer plus d'une mole de BF_3 , la fixation n'allant jamais jusqu'à 2BF_3 ; ils ont obtenu $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{BF}_3)_{1,64}$. BAUMGARTEN et HENNIG (35) ont complété ce travail en étudiant les sulfates alcalins et alcalino-terreux.

A 330°C le sulfate de sodium anhydre fixe une molécule de BF_3 ; entre 250 et 300°C le sulfate de caesium fixe 2 moles de BF_3 . Le sulfate de thallium monovalent peut donner un composé d'addition avec une molécule de BF_3 à 260°C . Tous ces composés sont obtenus en phase liquide, aux températures de réaction indiquées. Ils peuvent régénérer BF_3 par chauffage sous vide à une température légèrement supérieure à leur point de fusion.

Les sulfates de lithium, baryum, calcium et argent ne donnent pas de produit d'addition avec BF_3 . BAUMGARTEN et HENNIG ont fait cette étude jusqu'à 500°C . Il ne se produit d'ailleurs aucune autre réaction.

Nous avons repris le travail de ces auteurs en le complétant par l'étude d'autres sulfates et en essayant de mieux caractériser le domaine de stabilité des phases obtenues par l'étude des tensions de dissociation et l'analyse radiocristallographique.

APPAREILLAGE.

L'appareil que nous avons utilisé devait :

1°) résister à l'action corrosive de BF_3 jusqu'à une température aussi élevée que possible, au minimum de l'ordre de 500°C ,

2°) permettre d'obtenir un gaz pur, exempt notamment de traces d'eau,

3°) offrir la possibilité de suivre la quantité de BF_3 fixée sur l'échantillon en fonction du temps.

F. HUDSWELL et ses collaborateurs (79) ont étudié l'action de BF_3 pur sur différents matériaux. Il résulte de leurs travaux que les métaux purs et certains alliages comme l'acier inoxydable ne réagissent pas avec BF_3 jusqu'à une température de 200°C . Le verre pyrex est attaqué très rapidement à partir de cette température. Il ne peut être utilisé que pour des expériences à température inférieure à 200°C . Le polystyrène, le chlorure de polyvinyle purs sont utilisables jusqu'à 80°C .

Nous avons donc employé l'acier inoxydable pour les parties de notre appareillage qui devaient être maintenues à des températures supérieures à 200°C . Cet acier était préalablement traité par un agent fluorant le rendant inactif à l'action de BF_3 sec jusqu'à une température de 500°C .

Notre appareillage comprend : Fig. 2.

I - Un tube laboratoire (I) en acier inoxydable relié à l'appareillage en verre par un rodage conique dont la partie mâle est métallique et la partie femelle en pyrex.

2 - Une réserve de BF_3 R_1 . Pour éliminer toute trace d'eau le gaz passe à travers une colonne contenant P_2O_5 . Avant d'être introduit dans la réserve R_1 il est distillé sous vide dans le piège P_1 , les produits de tête et de queue étant éliminés.

3 - Un circuit à vide comprenant une pompe à palettes à deux étages et un piège à air liquide P_2 .

4 - Un four électrique à résistance chauffante. La régulation de la température est effectuée à l'aide d'un alternostat et d'un régulateur automatique (à thyatron) qui commande par tout ou rien un basculeur à mercure inclus dans le circuit de chauffage du four. Au voisinage du tube laboratoire sont disposés deux couples B.T.E. - C.T.E. qui commandent le régulateur. Avec ce dispositif de chauffage, la température est maintenue constante à $\pm 1^\circ\text{C}$ à 350°C dans la partie centrale du four.

5 - Une réserve de BF_3 , R_2 de volume connu. La formation du produit d'addition se faisant à température et pression constante. Le manomètre à mercure M_1 permet de suivre les variations de pression à l'intérieur de R_2 et de déterminer à chaque instant les quantités de BF_3 introduites dans le tube laboratoire. Connaissant la quantité de gaz restant après réaction, on peut déterminer le nombre de moles de BF_3 ayant réagi. Ce résultat est confirmé par pesée de l'échantillon, avant et après réaction.

Le manomètre M_2 sert à mesurer la pression du gaz à l'intérieur du tube laboratoire.

L'échantillon étudié est placé dans une nacelle en platine, sa température est déterminée à l'aide d'un couple thermoélectrique Pt-Pt rhodié disposé à l'intérieur du tube laboratoire. Ce couple est protégé de l'action corrosive de BF_3 par une gaine en acier de même composition que l'acier utilisé pour la fabrication du tube laboratoire et auquel on avait fait subir le même traitement.

Ce dispositif expérimental nous a permis de suivre les quantités de BF_3 fixées en fonction du temps avec une précision de $\pm 5 \%$ sur la masse de BF_3 ayant réagi.

Nous avons étudié la formation des produits d'addition avec les sulfates de potassium, sodium, caesium et thallium. Notre but était de mettre en évidence l'influence de l'épaisseur du lit réactionnel, du temps de réaction, de la pression et enfin de déterminer le processus de formation.

CINETIQUE DE FORMATION :

I) NOMBRE DE MOLES FIXEES EN FONCTION DU TEMPS :

Dans cette première partie, nous avons tracé les courbes $x = f(t)$ x étant la fraction molaire du produit formé et t le temps. La masse des échantillons de sulfate était de 300 mg et l'épaisseur du lit réactionnel d'environ 1 mm. La pression de BF_3 était maintenue constante et égale à 700 mm de Hg. Les températures auxquelles nous avons travaillé sont : $260^\circ C$ pour Tl_2SO_4 , $320^\circ C$ pour K_2SO_4 , Na_2SO_4 et Cs_2SO_4 .

Les courbes $x = f(t)$ exprimant la marche de la réaction en fonction du temps présentent des aspects semblables pour les différents sels étudiés (Fig. 3). La réaction progresse très rapidement pendant la première demi-heure. Ainsi, la quantité de BF_3 fixée sur Tl_2SO_4 est de 0,7 mole pendant les 30 premières minutes de réaction, elle augmente de 0,05 mole entre 30 et 60 minutes ; il faut ensuite attendre 1 heure 30 minutes pour fixer encore 0,05 mole de gaz.

Pour les sulfates de thallium et de sodium, la quantité de BF_3 fixée ne dépasse pas 0,95 mole après 8 heures de réaction. Cs_2SO_4 peut fixer deux moles de BF_3 mais la réaction n'arrive à ce stade qu'après un temps très long. Ainsi lorsque 1,9 mole de gaz ont réagi sur une mole de Cs_2SO_4 la réaction ne progresse pratiquement plus.

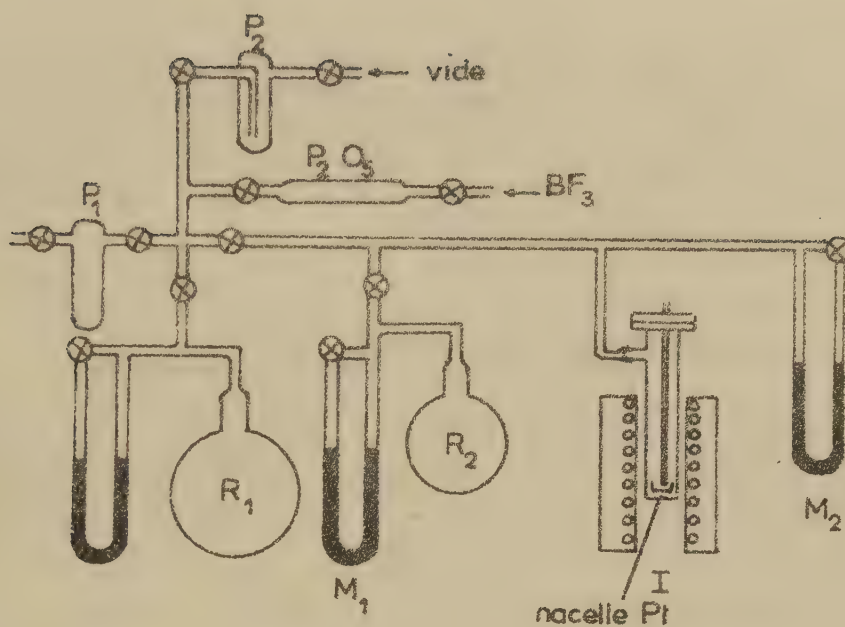


Fig. 2 : Appareil pour la préparation des composés d'addition.

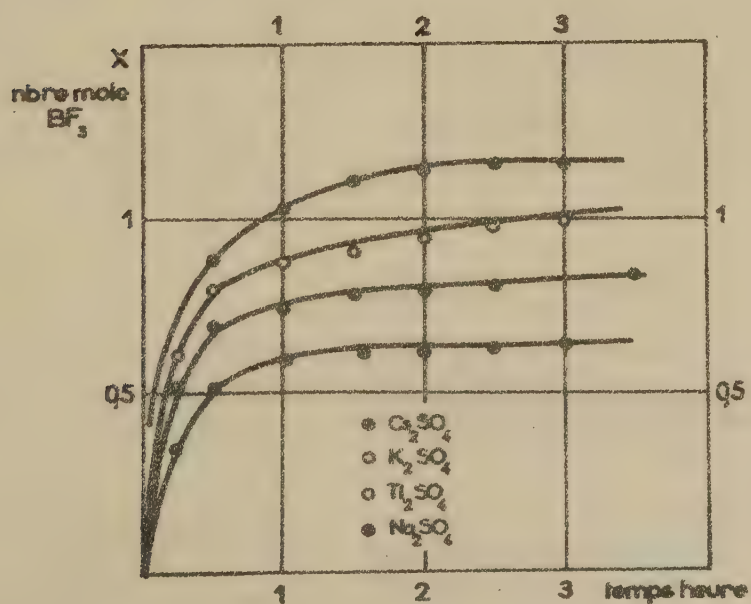


Fig. 3 : Variation en fonction du temps de la fraction molaire de BF_3 fixé.

Avec le sulfate de potassium, nous n'avons jamais pu obtenir une combinaison de plus de 1,7 moles de BF_3 par mole de sel. Nous pensons cependant qu'il faut admettre l'existence du composé d'addition $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{BF}_3$. En effet sur des échantillons de masse initiale inférieure à 600 mg, la quantité de BF_3 fixée est toujours supérieure à 1,6 moles par mole de K_2SO_4 .

2) INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DU LIT RÉACTIONNEL :

Dans les mêmes conditions de température et de pression, nous avons fait varier la masse initiale de l'échantillon en augmentant à section droite constante l'épaisseur du lit réactionnel. Lorsque la masse initiale varie de 300 mg à 4 g l'épaisseur e du lit réactionnel croît de 1 à 15 mm environ.

Pendant les dix premières minutes, c'est-à-dire jusqu'à un degré d'avancement de la réaction de 0,2 environ, le rapport m/g est indépendant de l'épaisseur e du lit réactionnel, m étant la masse de BF_3 fixée à l'instant t et g la masse initiale de l'échantillon.

Au-delà de ce taux d'avancement, la vitesse globale de la réaction $\frac{dm}{dt}$ tend, d'autant plus rapidement que e est plus grand, vers une valeur limite indépendante de e . La quantité de BF_3 fixée par unité de temps est alors la même quelle que soit la masse initiale de l'échantillon. Cette valeur limite de la vitesse est atteinte pour un degré d'avancement α fonction de la masse initiale de l'échantillon. Par exemple dans le cas de Na_2SO_4 : $\alpha = 0,25$ pour une masse initiale de 4 g et 0,4 pour une masse initiale de 0,5 g.

3) INFLUENCE DE LA PRESSION :

En opérant sur des échantillons de même masse initiale, disposés en lit ayant environ la même épaisseur et aux températures indiquées dans le paragraphe I, nous avons fait varier la pression de BF_3 pour chaque expérience de formation.

Dans le cas de K_2SO_4 les courbes exprimant la variation en fonction du temps, de la fraction molaire de gaz fixé sont représentées sur la figure 4. La quantité de BF_3 fixée après une durée de réaction t est d'autant plus petite que la pression de BF_3 est plus faible.

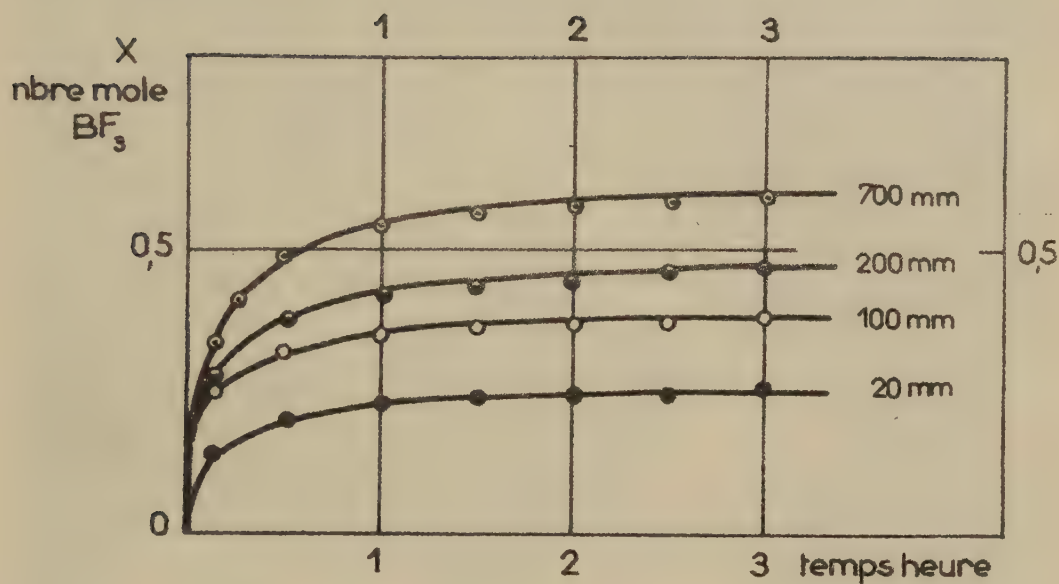


Fig. 4 : Variation en fonction du temps de la fraction molaire de BF_3 fixé sur K_2SO_4 pour différentes pressions du gaz.

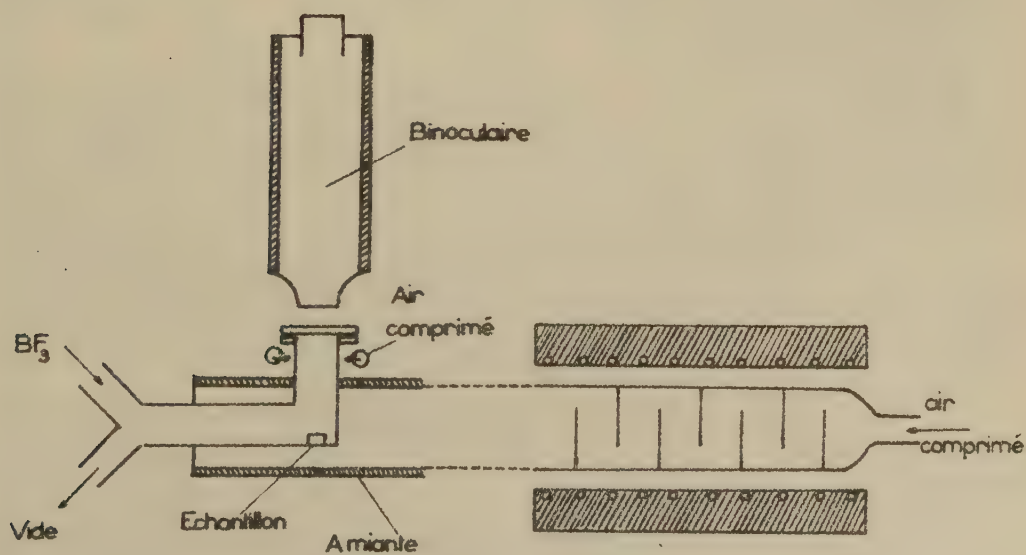
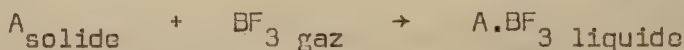


Fig. 5 : Montage pour l'étude des processus de formation.

Afin d'interpréter l'allure des courbes exprimant la marche de la réaction d'addition en fonction du temps, nous avons étudié le processus réactionnel de la fixation de BF_3 gazeux sur les sulfates.

PROCESSUS DE FORMATION :

Nous avons déjà signalé que dans le domaine de température où il se forme un composé d'addition, le produit de la réaction est liquide.



Pour déterminer le processus de formation du liquide A.BF_3 nous avons suivi la réaction "in vitro" sur un petit cristal de sulfate de potassium.

APPAREILLAGE (Fig. 5) :

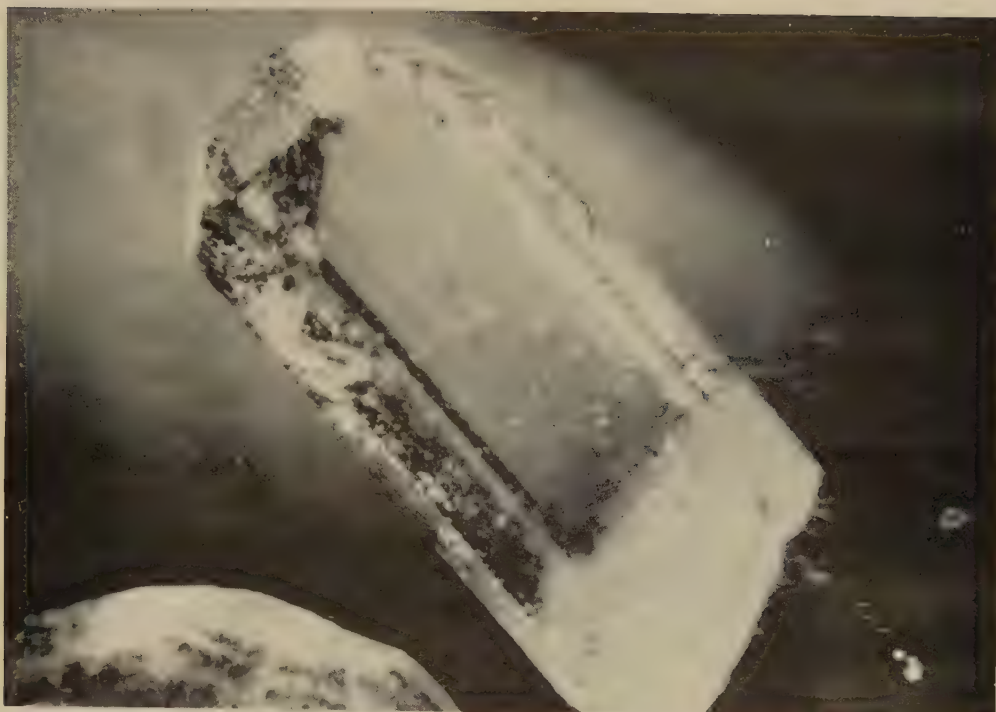
L'échantillon est placé dans un tube coudé, fermé d'un côté par un rodage plan et relié de l'autre à un circuit de vide et à une réserve de BF_3 . Bien que le verre pyrex soit attaqué par BF_3 à température supérieure à 200°C , nous l'avons utilisé pour la réalisation de ce tube car chaque expérience étant de courte durée, l'action corrosive du gaz sur les parois du tube est peu importante.

Le chauffage de l'échantillon est assuré par une circulation d'air chaud le long du tube. L'air circule d'abord dans un échangeur de température placé à l'intérieur d'un four à résistance chauffante.

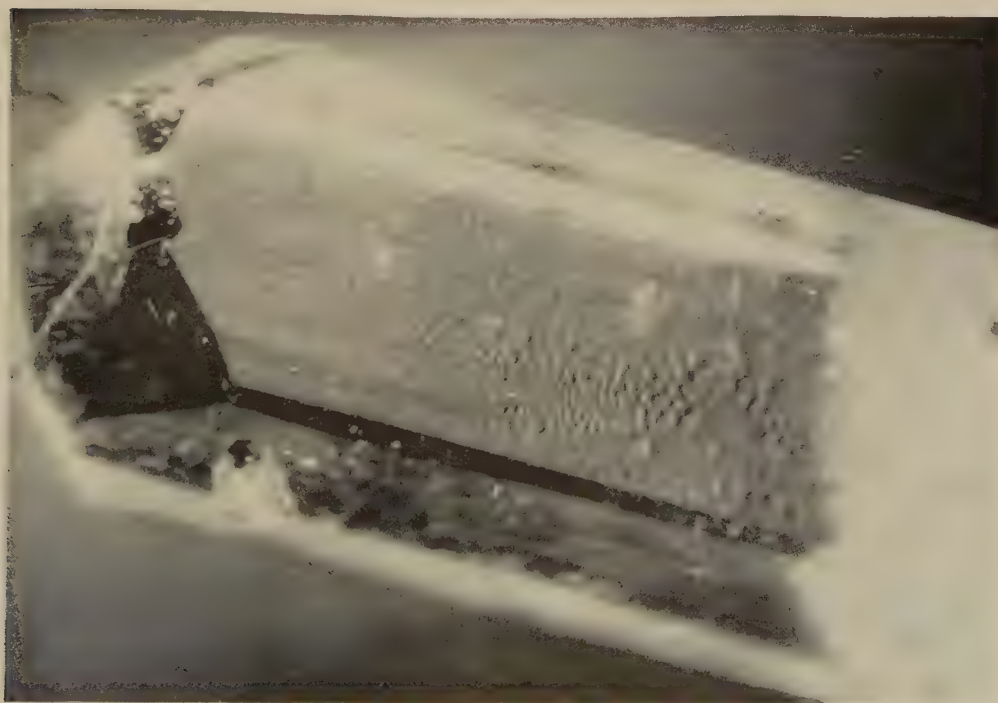
Une loupe binoculaire donnant un grossissement maximum de 80 et munie d'un système photographique, permet d'observer l'échantillon. L'axe du binoculaire est confondu avec celui du rodage plan.

A l'aide de ce montage, nous avons effectué une série de photographies représentant l'évolution du cristal soumis à l'action de BF_3 .

La photographie n° I représente le cristal avant la réaction. Les dimensions réelles de la face cristalline supérieure sont les suivantes : largeur 1,4 mm, longueur 3,2 mm.



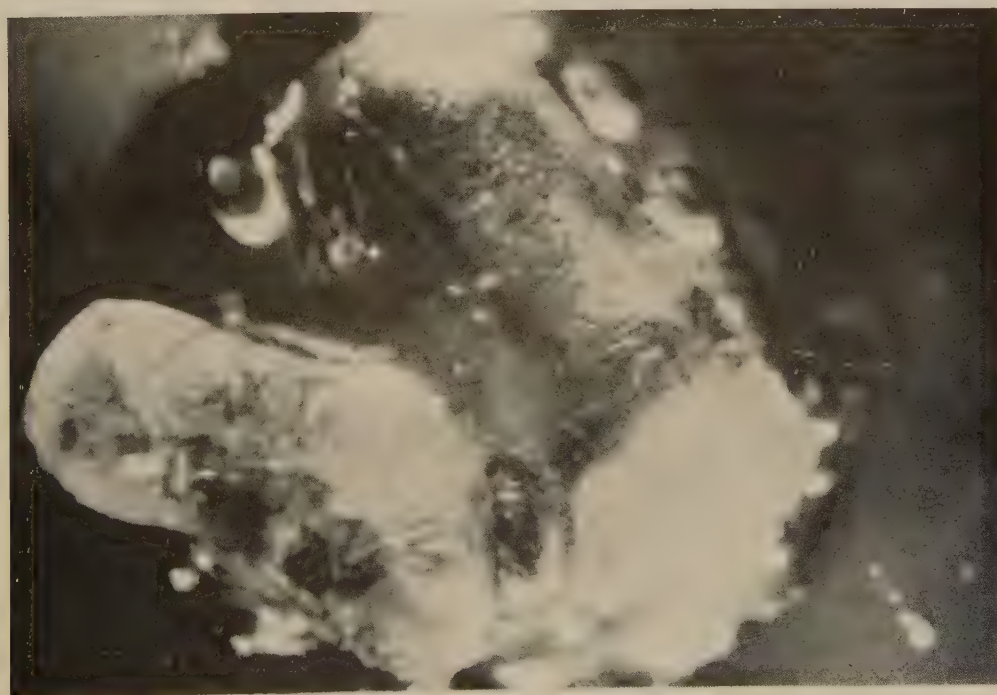
Photographie n° 1 : Cristal de K_2SO_4 avant réaction.



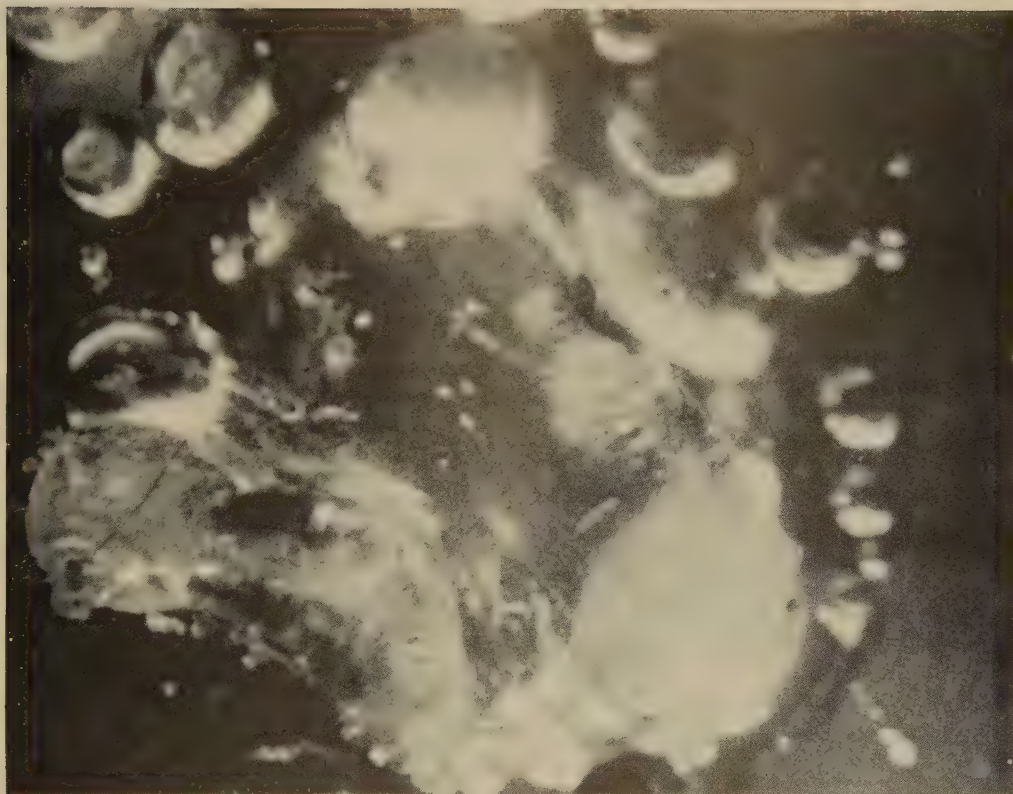
Photographie n° 2 : Formation d'une couche liquide de $K_2SO_4.BF_3$
(Durée de réaction : 1 minute environ)



Photographie n° 3 : Aspect du cristal après 5 minutes de réaction.



Photographie n° 4 : Formation de gouttes de $K_2SO_4BF_3$ à la base du cristal.



Photographie n° 5 : Aspect du milieu réactionnel après 15 minutes de réaction.

Le cliché n° 2 représente l'état du cristal une minute environ après le début de la réaction. Il est nettement visible que la face du cristal est recouverte d'une mince couche liquide. A mesure que la réaction progresse, des figures d'attaque se dessinent sur la face cristalline et la couche liquide semble se plisser. (Photographie n° 3. Environ 5 minutes après le début de la réaction).

Rapidement des gouttes apparaissent et glissent le long des faces du cristal pour venir se rassembler à sa base (cliché n° 4). Après 15 minutes de réaction, ce qui correspond à un taux d'avancement de la réaction compris entre 0,2 et 0,3, il n'est plus possible de distinguer les formes primitives du cristal. La couche liquide l'enveloppe complètement et l'on voit sur le cliché n° 5 que cette couche liquide a provoqué la jonction du cristal avec un petit cristal voisin.

Le grossissement obtenu à l'aide de notre appareillage n'était pas assez important pour nous permettre d'observer le processus initial de la réaction, c'est-à-dire mettre en évidence la formation de germes.

En revanche, il semble d'après le cliché n° 2 notamment, que dès le début de la réaction, le cristal se recouvre d'une mince couche liquide. Pour que la fixation puisse progresser les particules de la réaction devront diffuser à travers cette couche liquide. Mais nous ne savons pas si ce sont les molécules de K_2SO_4 ou les ions SO_4 qui diffusent à travers la couche liquide pour venir réagir avec le gaz à la surface du liquide ou si le gaz se dissout dans la couche liquide pour venir réagir avec le solide. Les deux phénomènes pouvant même se produire simultanément, auquel cas la réaction aurait lieu au sein de la phase liquide.

Nous avons repris la même expérience sur des poudres de masse initiale 1,5 g. L'épaisseur du lit réactionnel est de 3 mm ; la température est fixée à 320°C et la pression de BF_3 à 700 mm de Hg.

Dès l'introduction du gaz, une couche liquide se forme autour de chaque grain. Après une durée de 10 minutes environ, le taux d'avancement de la réaction est de l'ordre de 0,2. Il atteint la valeur 0,3 une demi-heure après le début de la réaction, une couche liquide continue apparaît alors à la surface de l'échantillon. A ce stade d'avancement de la réaction, l'épaisseur du lit réactionnel a diminué de moitié de sa valeur initiale. La réaction ne progresse plus que très lentement.

Ces différentes observations permettent d'expliquer l'allure générale des courbes de formation. La fixation de BF_3 dont la vitesse est importante au début de la réaction a pour conséquence la formation de la couche liquide enveloppant chaque grain. Le gaz peut encore diffuser à l'intérieur du lit réactionnel ; la surface de contact liquide-gaz a une valeur suffisante pour que la réaction progresse avec une vitesse notable. Lorsque le film liquide est continu à la surface de l'échantillon, la surface de contact liquide-gaz est égale à l'aire de la section droite de la nacelle. La vitesse de la réaction est très faible ; quelle que soit l'épaisseur du lit réactionnel, la quantité de BF_3 fixée par unité de temps est sensiblement constante.

REACTIONS DE DISSOCIATION :

Les composés d'addition de BF_3 sur les sulfates alcalins se dissocient facilement en régénérant les produits de départ.

A 320°C sous vide, $\text{K}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$ liquide se décompose en donnant BF_3 gazeux et K_2SO_4 solide. Le dégagement de BF_3 est très rapide. Dans les mêmes conditions, des résultats analogues ont été obtenus avec $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$ et $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$. De même à 260°C sous vide $\text{Tl}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$ se décompose en BF_3 gaz et Tl_2SO_4 solide. Les sulfates solides ont été identifiés par analyse radiocristallographique.

L'observation du milieu réactionnel montre que le départ du gaz se fait à partir des parois et du fond de la nacelle. L'apparition d'une phase solide n'intervient pas dès le début de la décomposition mais seulement lorsque le taux d'avancement de la réaction de décomposition est supérieur à 0,6 environ. Ceci correspond à des échantillons contenant 0,4 mole de BF_3 par mole de sulfate.

De même au cours de l'expérience de formation, nous avons constaté que des échantillons ayant fixé 0,5 mole de BF_3 par mole de sulfate étaient entièrement liquides. Il semblerait donc que les sulfates soient solubles dans le composé d'addition fondu.

ETUDE D'AUTRES SULFATES :

Nous avons étudié, entre la température ambiante et 400°C , l'action de BF_3 sur les sulfates anhydres des métaux suivants : cuivre, magnésium, aluminium, titane, plomb, chrome, fer, nickel et cobalt.

Dans chacune des expériences, la pression de BF_3 était fixée à 700 mm de mercure, la température était maintenue constante et la durée de l'essai était de 24 heures.

Les résultats ont toujours été négatifs :

- Nous n'avons observé aucune variation de la pression de BF_3 .
- Les échantillons n'ont jamais manifesté aucune variation de masse.
- L'étude radiocristallographique n'a permis de déceler aucun composé entre le sulfate de départ et BF_3 .

ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE :

Parallèlement à l'étude des conditions de formation, nous avons effectué une étude radiocristallographique des composés d'addition par diffraction des rayons X.

Le diffractomètre utilisé est un appareil à monochromateur Guinier donnant la raie K_α du cuivre et à goniomètre Berthold. Le récepteur est un compteur Geiger-Muller relié à un compteur d'impulsions.

Les échantillons sont préparés par action directe de BF_3 sur le sel. Comme nous l'avons noté précédemment, dans les conditions de température et de pression où nous opérons, les produits sont obtenus à l'état liquide. Si le passage de la température de réaction à la température ambiante a lieu sans précautions et que le refroidissement est rapide, les échantillons présentent un aspect vitreux ; dans ces conditions les spectres de diffraction des rayons X ne sont pas exploitables : on observe uniquement la formation d'anneaux de diffusion. Pour obtenir des produits parfaitement cristallisés, l'échantillon doit être refroidi lentement (variation de température de l'ordre de $10^\circ/\text{heure}$) et placé à l'étuve (100°C) sous tube scellé pendant deux semaines environ.

Pour chaque composé d'addition obtenu, nous avons tracé, dans des conditions de réglage de l'appareil identique, afin que les différents spectres soient comparables, une série de spectres de diffraction à partir d'échantillons finement pulvérisés ayant fixé des quantités variables de BF_3 . Nous désignerons par x le nombre de mole de BF_3 fixé par mole de sel de départ.

SYSTEME $K_2SO_4/K_2SO_4.BF_3$:

Pour des valeurs de x comprises entre 0 et 0,98, les spectres de diffraction obtenus se caractérisent par un ensemble de raies parmi lesquelles nous avons identifié les raies du spectre de K_2SO_4 et une série de raies nouvelles (Fig. 6).

Pour identifier avec certitude les raies propres à K_2SO_4 nous avons étudié plusieurs échantillons de ce sel pur et nous avons confronté nos résultats avec les cartes de l'"American Society for Testing Materials". La position des raies obtenues et les valeurs indiquées sont identiques.

Le tracé du diagramme $\theta^\circ = f(x)$, θ° étant la valeur de l'angle de diffraction pour une raie déterminée, nous a permis de montrer que la position des raies nouvelles était indépendante de la composition de l'échantillon étudié. D'autre part, lorsque la quantité de $K_2SO_4.BF_3$ contenu dans l'échantillon croît l'intensité des raies propre à K_2SO_4 diminue, l'intensité des autres raies augmente. Nous avons donc attribué à $K_2SO_4.BF_3$ cet ensemble de raies nouvelles. La valeur de l'angle de diffraction correspondant à chaque pic est déterminé à partir des courbes $\theta^\circ = f(x)$. θ° est mesuré à $\pm 2'$ pour des valeurs comprises entre 9° et 17° et $\pm 3'$ au-delà. Avec l'appareillage utilisé, l'intensité du rayonnement diffracté est directement proportionnel à la surface des pics. Mais par suite du recouvrement des raies correspondant aux deux composés, le tracé de leur limite exacte est difficile. Nous avons préféré considérer que l'intensité était proportionnelle à la hauteur prise à partir du fond continu.

Les caractéristiques du diagramme de diffraction X de $K_2SO_4.BF_3$ sont les suivantes :

$d \text{ \AA}$	4,774	4,47	3,218	2,823	2,74	2,31	2,12
I	10	15	100	60	20	5	30

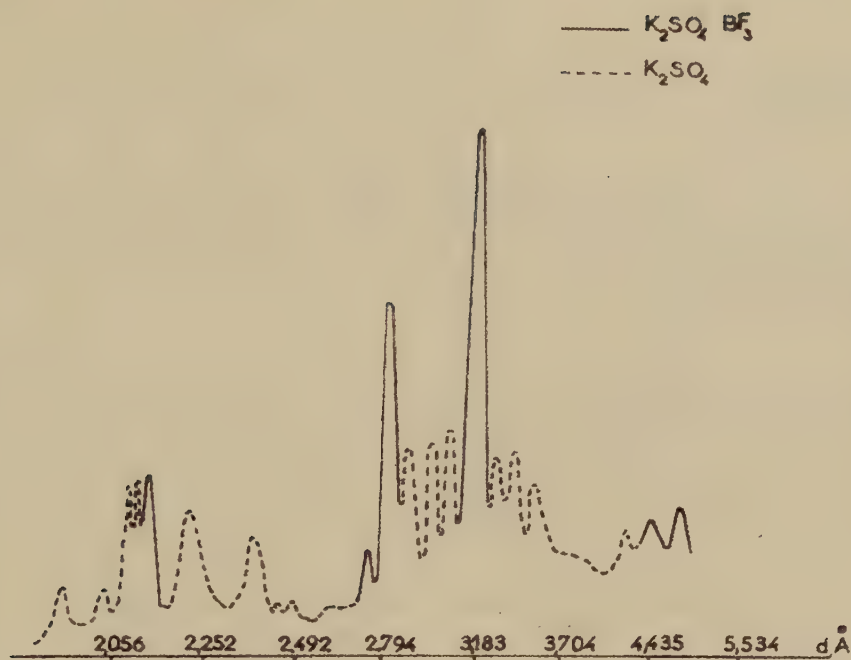


Fig. 6 : Diagramme de poudre obtenu par diffraction X, du mélange $K_2SO_4/K_2SO_4 \cdot BF_3$

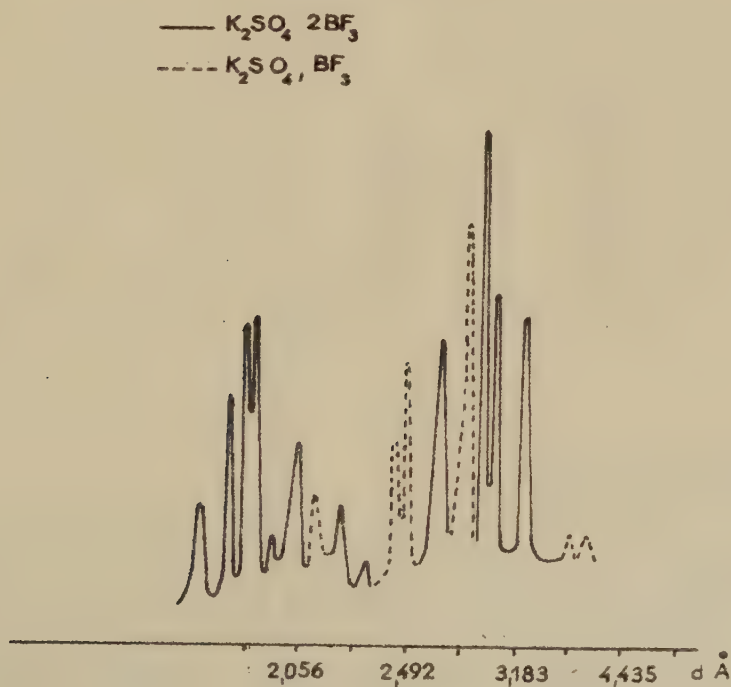


Fig. 7 : Diagramme de poudre (diffraction X) du mélange $K_2SO_4 \cdot BF_3/K_2SO_4 \cdot 2BF_3$.

SYSTEME $K_2SO_4BF_3/K_2SO_4.2BF_3$:

Les spectres obtenus à partir d'échantillons ayant fixé plus de 1 mole de BF_3 par mole de K_2SO_4 , c'est-à-dire pour des valeurs de x supérieures à 1, n'ont pas le même aspect que ceux obtenus à partir d'échantillons contenant moins d'une mole de BF_3 par mole de K_2SO_4 (Fig. 7).

La position des raies est indépendante de x , pour $x > 1$, les produits entrant dans la composition des différents échantillons sont donc les mêmes. Les raies caractéristiques de K_2SO_4 ne coïncident pas avec les raies des spectres obtenus. Par contre, nous avons identifié toutes les raies caractéristiques de $K_2SO_4.BF_3$ à côté d'un ensemble d'autres raies que nous avons attribuées à $K_2SO_4.2BF_3$.

Les caractéristiques du spectre de diffraction X de $K_2SO_4.2BF_3$ sont les suivantes :

d Å	I	d Å	I
3,863	40	2,269	20
3,530	50	2,15	10
3,402	100	2,09	50
3,055	35	2,068	40
2,575	8	2,011	30
2,440	15	1,92	15

SYSTEME $Na_2SO_4/Na_2SO_4BF_3$:

Nous avons effectué une étude analogue sur des échantillons de Na_2SO_4 ayant fixé entre 0 et 0,9 mole de BF_3 par mole de sel. Dans les spectres obtenus, nous avons identifié les raies caractéristiques du composé Na_2SO_4 anhydre et une série de raies nouvelles. (Fig. 8). En procédant comme nous l'avons fait dans le cas de $K_2SO_4BF_3$ le tracé des diagrammes $\theta^\circ = f(x)$ nous a permis de montrer que dans l'intervalle 0 - 0,9 la position des raies nouvelles était indépendante de la valeur de x . Leur intensité croît avec x tandis que l'intensité

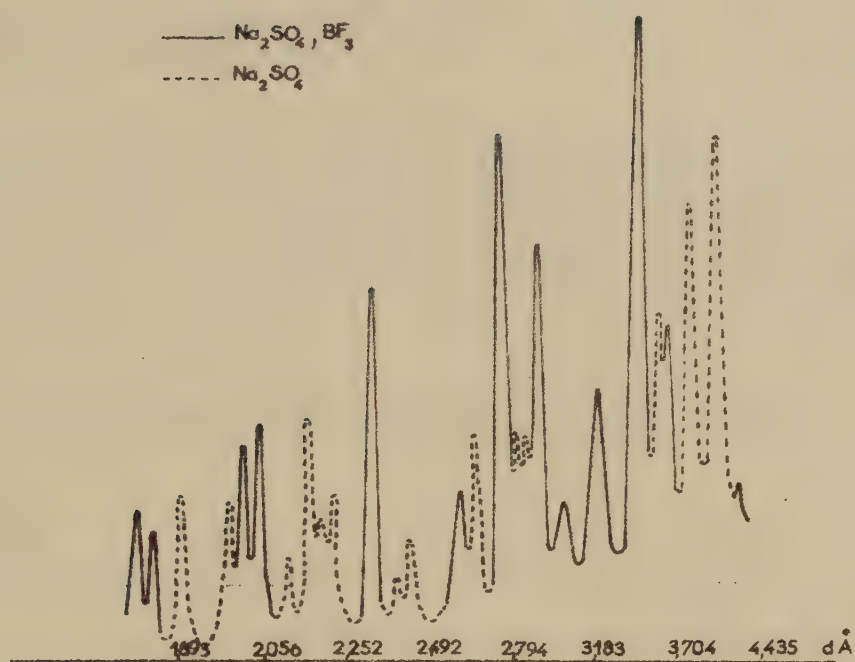


Fig. 8 : Diagramme de poudre aux rayons X du mélange $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$

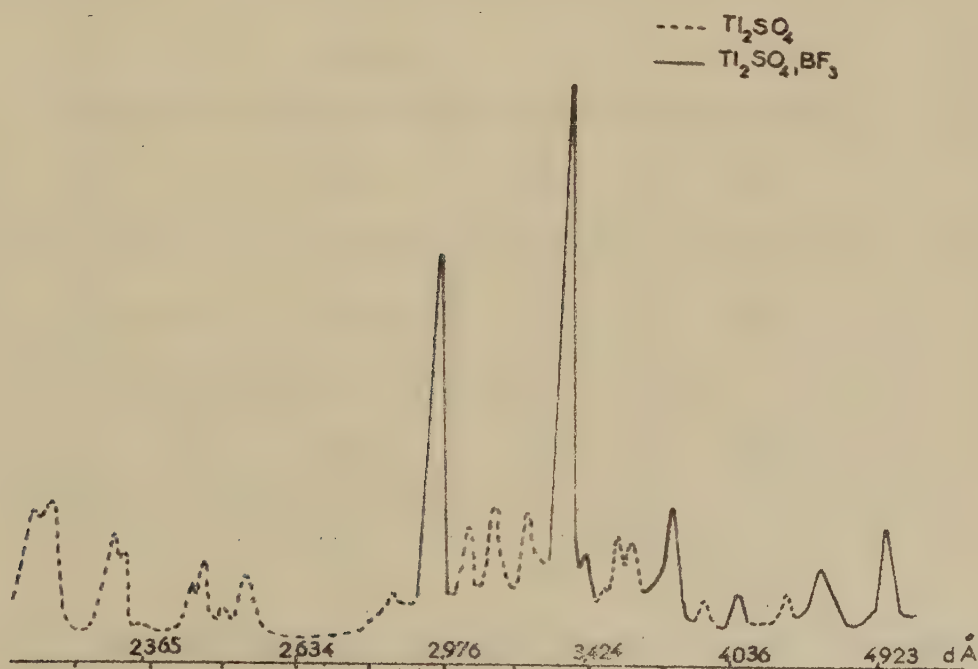


Fig. 9 : Diagramme de poudre, diffraction X, du mélange $\text{Tl}_2\text{SO}_4/\text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$.

des raies propres à Na_2SO_4 diminue lorsque x augmente. Pour les mêmes raisons que dans l'étude précédente, nous avons admis en première approximation que l'intensité d'une raie était proportionnelle à sa hauteur.

L'invariance de la position des raies constituant les spectres des systèmes ayant fixé entre 0 et 1 mole de BF_3 par mole de Na_2SO_4 , nous permet de conclure que BF_3 forme avec Na_2SO_4 un seul composé d'addition $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$; les caractéristiques du spectre de diffraction X de ce composé sont les suivantes :

$d \text{ \AA}$	I	$d \text{ \AA}$	I
4,207	10	2,312	50
3,610	40	2,029	25
3,407	100	1,996	20
3,191	30	1,863	5
3,07	5	1,832	10
3,018	10	1,802	20
2,891	60	1,67	8
2,733	80	1,65	7
2,58	15	1,50	5

SYSTEME $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{BF}_3/\text{Cs}_2\text{SO}_42\text{BF}_3$:

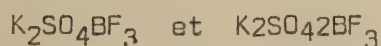
Pour des raisons techniques que nous indiquerons ultérieurement, nous n'avons étudié que des échantillons ayant fixé entre 1 et 2 moles de BF_3 par mole de Cs_2SO_4 . Nous avons remarqué que la position des différentes raies était indépendante de la valeur de x ; les raies caractéristiques de Cs_2SO_4 ne figurent pas dans les spectres obtenus. L'existence de deux composés d'addition $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$ et $\text{Cs}_2\text{SO}_42\text{BF}_3$ est donc vraisemblable, mais il ne nous est pas possible de différencier dans les spectres de diffraction X les raies qu'il convient d'attribuer à $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$ et à $\text{Cs}_2\text{SO}_42\text{BF}_3$, une sélection des raies correspondant à chacun des deux composés basée sur des variations d'intensité étant trop imprécise.

SYSTEME $\text{Tl}_2\text{SO}_4/\text{Tl}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$:

Les spectres de diffraction X obtenus à partir d'échantillons de Tl_2SO_4 ayant fixé entre 0 et 0,95 mole de BF_3 comportent d'une part l'ensemble des pics caractéristiques de Tl_2SO_4 et une série d'autres raies (Fig. 9). La position de ces raies étant indépendante de la valeur de x et leur intensité augmentant avec x , on peut conclure qu'elles appartiennent au composé $\text{Tl}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$. Le spectre de diffraction X de ce composé a les caractéristiques suivantes :

$d \text{ \AA}$	4,95	4,51	4,06	3,735	3,424	3,323	2,946	2,021
I	17	10	4	23	3	100	70	15

En résumé, nous aurions donc avec K_2SO_4 : 2 composés d'addition :



Avec Na_2SO_4 et Tl_2SO_4 les composés formés seraient $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$ et $\text{Tl}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$.

Avec Cs_2SO_4 il faudrait envisager la formation de $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$ et $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{2BF}_3$.

B - COMPOSES DE COORDINATION DE BF_3 AVEC
CERTAINS ANHYDRIDES ORGANIQUES

BIBLIOGRAPHIE.

En faisant réagir BF_3 sur de l'anhydride succinique pulvérisé, MEERWEIN (44 - 45) a obtenu à -70°C un composé d'addition auquel il attribue la formule $(\text{CH}_2\text{CO})_2\text{OBF}_3$. Ce composé est solide mais il est très instable et se dissocie complètement à 70°C en BF_3 et anhydride succinique.

Par contre, NIEUWLAND (16 - 43) à la suite d'une étude sur l'anhydride acétique signale qu'il n'a obtenu aucun composé de coordination avec les anhydrides succinique, benzoïque et phtalique.

Nous avons repris le travail de MEERWEIN et préparé le composé qu'il avait obtenu avec l'anhydride succinique. Nous avons formé des composés d'addition semblables avec les anhydrides méthylsuccinique, phénylsuccinique, tétra et hexahydrophthalique.

Avec les anhydrides maléïque et phtalique nous n'avons observé aucune réaction dans un domaine de température allant de -70°C à la température de fusion du produit.

PREPARATION DES ECHANTILLONS.

Tous les composés d'addition préparés se dissocient à la température ambiante en régénérant les produits de départ. C'est pourquoi nous avons modifié légèrement l'appareillage décrit précédemment.

Notre étude est faite à une température inférieure à 200°C ; un tube laboratoire en acier inoxydable n'est plus nécessaire ; nous avons utilisé une cellule en pyrex. Cette cellule comporte une voie d'entrée de gaz munie d'un robinet, ce qui permet de conserver le produit d'addition sous atmosphère de BF_3 et d'empêcher ainsi sa décomposition.

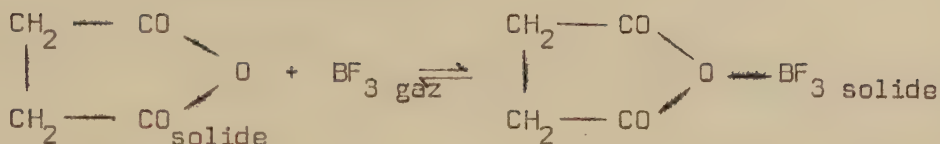
La plupart des composés d'addition formés sont liquides dans les conditions expérimentales et peuvent dissoudre l'anhydride qui n'a pas encore réagi. Comme nous l'avons vu précédemment dans le cas des systèmes analogues, sulfate - BF_3 , la quantité de BF_3 fixée par unité de temps est d'autant plus importante que la surface de contact liquide-gaz est plus grande. Dans le but d'augmenter cette surface, nous avons incliné le tube laboratoire à 45° environ et imprimé un mouvement de rotation autour de l'axe du rodage qui le relie au reste de l'appareil. En procédant ainsi, le liquide s'étale sur toute la surface du tube et la réaction progresse plus rapidement.

Une étude cinétique analogue à celle que nous avons faite sur les systèmes sulfates- BF_3 nous a fourni des résultats identiques en particulier le processus réactionnel est le même dans tous les cas où se forme un composé d'addition liquide.

PRODUITS PREPARES.

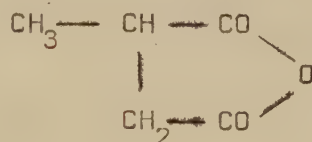
- ANHYDRIDE SUCCINIQUE . BF_3 :

A 0°C , sous une pression de 700 mmHg de BF_3 l'anhydride succinique finement pulvérisé donne le composé $(\text{CH}_2\text{CO})_3\text{OBF}_3$. Le produit obtenu est un solide blanc. A la température ambiante, il ne peut être conservé que sous atmosphère de BF_3 . La réaction est donc réversible :

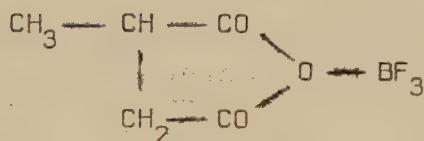


- ANHYDRIDE METHYLSUCCINIQUE . BF_3 :

A 20°C BF_3 , sous une pression de 700 mm de mercure, se fixe sur l'anhydride méthylsuccinique solide

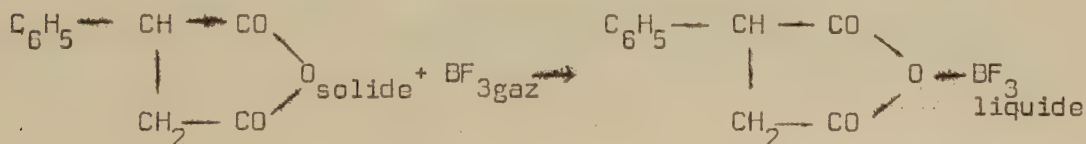


pour donner :



liquide dans les conditions de l'expérience. Le liquide dissout l'anhydride qui n'a pas réagi. Lorsque la quantité de BF_3 fixé atteint environ 0,4 mole, le système est entièrement liquide. Placé sous vide à 20°C, le composé d'addition se dissocie en BF_3 et en anhydride de départ.

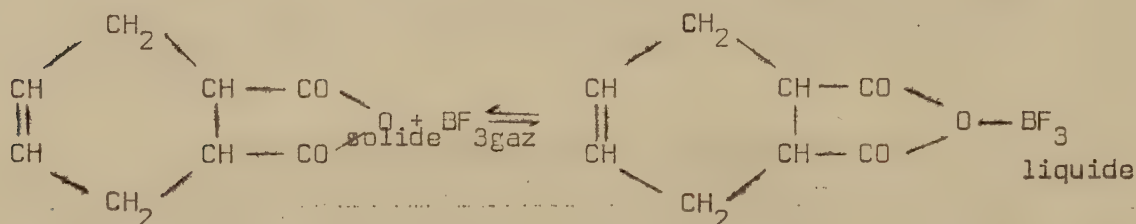
Nous avons repris la même expérience ($t^\circ = 20^\circ\text{C}$, $P_{\text{BF}_3} = 700 \text{ mmHg}$) avec l'anhydride phénylsuccinique : BF_3 se fixe très rapidement, le produit formé est liquide :



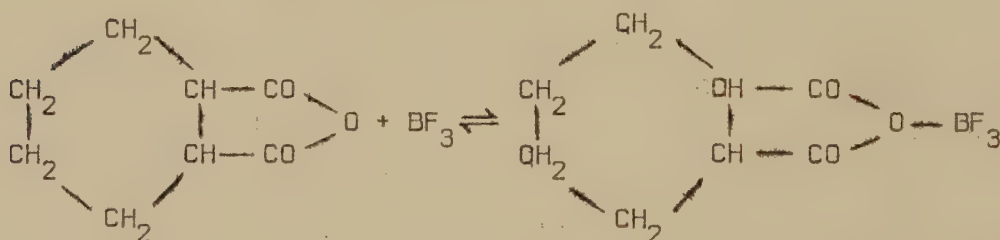
Même sous pression de BF_3 le produit ne peut être conservé ; en effet, il se décompose pour donner un liquide brun huileux.

- ANHYDRIDES TETRA ET HEXAHYDROPH TALIQUE . BF₃ :

La quantité de BF₃ fixée sur l'anhydride tétrahydroph-
talique est toujours faible et inférieur à 0,6 mole.



Avec l'anhydride hexahydrophthalique, nous avons obtenu
un composé d'addition équimoléculaire:



Le processus de formation de ce composé est le suivant.
A 20°C sous une pression de 700 mmHg de BF₃, l'échantillon de départ est solide, l'anhydride hexahydrophthalique se solidifie à 30 - 32°C. Lorsque la quantité de BF₃ fixée est supérieure à 0,3 mole, une phase liquide apparaît à côté de l'anhydride solide. La réaction continuant à progresser, l'échantillon est entièrement solide lorsque la quantité de BF₃ fixée est supérieure à 0,9 mole. Nous pensons que la phase liquide est constituée par un mélange du composé d'addition et de l'anhydride pur formant un eutectique. La phase solide étant constituée, suivant le taux d'avancement de la réaction, soit par de l'anhydride pur soit par le composé d'addition pur.

REMARQUE.

A partir des composés d'addition de BF₃ sur les anhydrides succinique, méthylsuccinique et phénylsuccinique, nous avons effectué des réactions de condensation du type Friedel et Crafts sur une molécule de ferrocène.



La technique expérimentale est la suivante : le produit d'addition anhydride BF_3 réagit avec le ferrocène dissout dans le chlorure de méthylène. Après 12 heures de réaction le produit est hydrolysé pendant 6 heures par HCl et H_2O . La couche organique est ensuite décantée et lavée à l'eau. L'extraction à partir des eaux méthyléniques se fait par une solution de soude à 10 %. Le filtrat est précipité par HCl concentré. Après extraction à l'éther et évaporation, les produits de condensation ainsi obtenus sont identiques à ceux préparés à partir du ferrocène et des anhydrides succinique, méthylsuccinique et phénylsuccinique purs, en présence d' AlCl_3 ou de BF_3 (92) (93). Ils correspondent à la formule générale :



(Fc représente le radical ferrocényle : $\text{C}_5\text{H}_5\text{FcC}_5\text{H}_4$).

Si $\text{R} = \text{CH}_3$ ou C_6H_5 ces composés peuvent exister sous deux formes isomères. Nous avons toujours obtenu des mélanges des deux isomères de même composition que ceux préparés suivant la même technique mais en utilisant AlCl_3 comme catalyseur.

Nous avons d'autre part constaté que les anhydrides maléïque et phtalique ne donnent pas de composés d'addition avec BF_3 et ceci correspond à deux cas où la réaction de Friedel et Crafts ne s'effectue pas.

On peut donc supposer que les composés d'addition de BF_3 avec les anhydrides succinique, méthylsuccinique et phénylsuccinique sont des produits intermédiaires de la réaction de Friedel et Crafts effectuée en présence de BF_3 .

PARTIE II

DIAGRAMME D'EQUILIBRE

A - DEFINITION DU SYSTEME ET JUSTIFICATION DE LA

METHODE

Nous avons vu dans le paragraphe consacré aux préparations que la plupart des composés d'addition étaient liquides et pouvaient dissoudre une certaine quantité du composé de départ. Dans les mêmes conditions de température et de pression, deux cas sont à envisager suivant la nature du système :

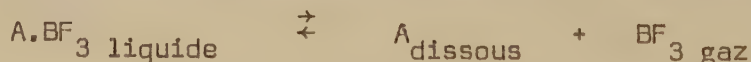
- 1) le composé de départ est totalement soluble,
- 2) il n'est que partiellement soluble dans le composé d'addition fondu.

Dans le premier cas, le système comprendra une phase liquide à deux constituants et une phase gazeuse.

Dans le second cas, le système sera formé d'une phase solide ; le produit de départ pur, d'une phase liquide à deux constituants et d'une phase gazeuse.

I - CAS D'UNE SOLUTION NON SATURÉE :

Le système est formé de deux phases, comprenant trois constituants. Une relation d'équilibre lie ces trois constituants :



La variance du système est :

$$v = 2 + 2 - 2 = 2$$

L'étude des états d'équilibre d'un tel système peut se faire de différentes façons.

I. A température constante : La composition c du système à l'équilibre est fonction de la pression P du gaz. La courbe d'équilibre sera une isotherme $c = f(P)$. La détermination des coordonnées c et P d'un point de cette courbe, s'effectuera en laissant le système évoluer, à température constante, d'un état initial c_0, P_0 quelconque jusqu'à l'état d'équilibre c, P .

2. A pression constante : A chaque valeur T de la température correspond une valeur c de la composition telle que le système soit en équilibre. La détermination de la composition d'équilibre c à la température T pourra s'effectuer en laissant le système évoluer de l'état c_0T à l'état d'équilibre c, T. La courbe d'équilibre $c = f(T)$ dans ce cas est une isobare.

3. A composition constante : La pression d'équilibre P est fonction de la température T. La courbe d'équilibre sera une isostère $P = f(T)$.

Lors de l'étude des processus de formation des composés d'addition, nous avons vu que le système évoluait très lentement vers son état d'équilibre. L'instant t où la vitesse de la réaction est nulle est donc difficile à déterminer. C'est pourquoi nous n'avons pas utilisé les deux premières méthodes proposées. Nous avons préféré étudier les variations de la pression d'équilibre P en fonction de la température T, la masse de la phase condensée étant maintenue constante.

Dans le paragraphe suivant, nous verrons comment cette méthode peut se justifier du point de vue thermodynamique.

ETUDE THERMODYNAMIQUE.

Si nous désignons par μ les potentiels chimiques des différents constituants, la condition d'équilibre sera :

$$(I) \quad \mu_{A.BF_3} = \mu_A + \mu_{BF_3}$$

$$\mu = \mu^\circ_{(TP)} + RT \log a$$

a désignant l'activité et T la température de l'expérience. La phase condensée pouvant être considérée comme incompressible en première approximation, les potentiels chimiques des composés purs ne seront fonction que de la température. De même nous pouvons considérer BF_3 comme un gaz parfait.

$$(2) \quad \mu^\circ_{A.BF_3(T)} + RT \log a_{A.BF_3} = \mu^\circ_{A(T)} + RT \log a_A + \mu^\circ_{BF_3(T)} + RT \log x_{(BF_3)}^P$$

ΔG° désignant l'enthalpie libre de référence de la réaction envisagée :

$$\Delta G^\circ = \sum \nu_i \mu_i^\circ$$

Si la tension de vapeur de la phase liquide est négligeable

$$x_{BF_3} = 1$$

De la relation (2) nous tirons :

$$-\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \text{Log} \frac{a_{A,BF_3}^P}{a_{A,BF_3}}$$

En désignant par K la constante d'équilibre :

$$K = \frac{a_{A,BF_3}^P}{a_{A,BF_3}}$$

Si les variations des capacités calorifiques à pression constante sont supposées en première approximation nulles dans l'intervalle de température considéré :

$$(3) \quad \text{Log } P_{(BF_3)} = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta S_0^\circ}{R} + \text{Log} \frac{a_{A,BF_3}}{a_A}$$

$$\text{Log } P_{BF_3} = \text{Log } K_{(T)} + \text{Log} \frac{a_{A,BF_3}}{a_A}$$

ΔH_0 et ΔS_0° étant l'enthalpie et l'entropie normale de la réaction à la température de référence T_0 .

Si γ désigne le coefficient d'activité et x la fraction molaire :

$$a_{A,BF_3} = \gamma_1 x_1$$

$$a_A = \gamma_2 x_2$$

Nous prendrons comme convention :

$$\gamma_I = I \quad \text{pour} \quad x_I = I$$

$$\gamma_2 = I \quad \text{pour} \quad x_2 = I$$

μ° représente ainsi le potentiel chimique du composé pur.

L'équation (3) devient alors :

$$(4) \quad \text{Log} \left[P_{\text{BF}_3} \cdot \frac{x_2}{x_I} \right] = - \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} + \text{Log} \frac{\gamma_I}{\gamma_2}$$

Les coefficients d'activité γ_I et γ_2 sont fonction de T et de x.

La mesure des pressions d'équilibre en fonction de T et de x ne permet pas de calculer les coefficients d'activité γ_I et γ_2 . Il nous faut donc faire certaines hypothèses sur la nature de la phase liquide afin de pouvoir exprimer analytiquement les coefficients γ_I et γ_2 . (87)

MARGULES (86) a proposé pour les coefficients d'activité des équations de la forme :

$$\text{Log } \gamma_I = A_I x_2 + B_I x_2^2 + C_I x_2^3 + D_I x_2^4 + \dots$$

$$\text{Log } \gamma_2 = A_2 x_I + B_2 x_I^2 + C_2 x_I^3 + D_2 x_I^4 + \dots$$

Les coefficients A, B, C sont par définition indépendants de x_I et x_2 mais sont fonction de la température. Ils doivent en outre vérifier la relation de GIBBS-DUHEM.

$$x_I \partial [\text{Log } \gamma_I] + x_2 \partial [\text{Log } \gamma_2] = 0$$

ce qui entraîne :

$$\begin{aligned} A_2 &= A_I = 0 \\ B_2 &= B_I + \frac{3}{2} C_I + 2 D_I + \dots \\ C_2 &= - (C_I + \frac{8}{3} D_I + \dots) \\ D_2 &= D_I + \dots \end{aligned}$$

Selon les valeurs données aux coefficients A, B, C, différents cas sont à envisager.

a) Solutions parfaites :

Si tous les termes A, B, C sont nuls $\text{Log } \gamma_I = \text{Log } \gamma_2 = 0$. La solution doit être considérée comme idéale dans tous les domaines de concentration.

$$\gamma_I = \gamma_2 = 1$$

L'équation (4) devient :

$$\text{Log} \left[P_{\text{BF}_3} \cdot \frac{x_2}{x_I} \right] = - \frac{\Delta H_o}{RT} + \frac{\Delta S_o}{R} \quad (5)$$

Il est simple de vérifier expérimentalement si ce modèle de solution peut être retenu, en effet $\text{log} \left[P_{\text{BF}_3} \frac{x_2}{x_I} \right]$ est indépendant de la composition du système et ne dépend que de I/T .

Si nous considérons une famille de courbes $P = f(T)$ obtenues pour différentes valeurs du rapport $\frac{x_2}{x_I}$, cette famille de courbes a pour transformée une droite unique dans le diagramme $\text{Log} \left[P_{\text{BF}_3} \cdot \frac{x_2}{x_I} \right] = f(I/T)$. La pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite ont respectivement pour valeur $-\frac{\Delta H_o}{R}$ et $\frac{\Delta S_o}{R}$

b) Solution régulière et mélange simple :

En considérant que dans l'expression de $\text{Log } \gamma$ les coefficients des termes au-delà de la puissance 2 sont négligeables :

$$\text{Log } \gamma_I = B x_2^2 \quad \text{et} \quad \text{Log } \gamma_2 = B x_I^2$$

GUGGENHEIM et HILDEBRAND ont défini une classe importante de solutions pour laquelle les coefficients d'activité s'expriment par des relations de ce type. Ce sont les solutions régulières. Le coefficient B a pour expression :

$$B = \frac{W_{I2}}{KT}$$

k étant la constante de Boltzman et W_{I2} une énergie qui en thermodynamique statistique représente la variation d'énergie potentielle qui accompagne l'échange d'une molécule I entourée de molécules I avec une molécule 2 entourée de molécules 2.

Dans l'hypothèse d'une solution régulière comme l'a définie HILDEBRAND (88) (89), W est indépendant de T. GUGGENHEIM (90) a considéré le cas où $W = f(T)$ et a proposé de désigner les solutions possédant cette propriété par le nom de "mélanges simples".

En remplaçant $\text{Log } \gamma_I$ et $\text{Log } \gamma_2$ par leur valeur dans l'équation (4) nous obtenons :

$$\text{Log} \left[P_{BF_3} \cdot \frac{x_2}{x_I} \right] = - \frac{\Delta H_o}{RT} + \frac{\Delta S_o}{R} + \frac{W_{I2}}{KT} (x_2^2 - x_I^2)$$

$$x_2^2 - x_I^2 = (x_2 + x_I) (x_2 - x_I) \quad \text{et} \quad x_2 + x_I = I \quad \text{d'où :}$$

$$(6) \quad \text{Log} \left[P_{BF_3} \cdot \frac{x_2}{x_I} \right] = - \frac{\Delta H_o}{RT} + \frac{\Delta S_o}{R} + \frac{W_{I2}}{KT} (x_2 - x_I)$$

Si nous considérons une famille de courbes $P = f(T)$ obtenues pour différentes compositions constantes, ces courbes auront pour transformées dans le diagramme $\text{Log} \left[P_{BF_3} \frac{x_2}{x_I} \right] = f(I/T)$

une famille de droites ayant même ordonnée à l'origine $\frac{\Delta S_o}{R}$.
La pente de ces droites sera fonction de la composition du système
puisque le coefficient de I/T est égal à :

$$- \frac{\Delta H_o}{R} + \frac{W_{I2}}{k} (x_2 - x_I)$$

A partir de ce réseau de droite, il sera possible de
déterminer ΔH_o , ΔS_o et W_{I2} .

Ces résultats sont valables dans le cas des solutions
régulières de HILDEBRAND. Naturellement, dans le cas des mélanges
simples de GUGGENHEIM, W_{I2} étant fonction de la température, les
courbes $\text{Log} \left[P \frac{x_2}{x_I} \right] = f(I/T)$ ne sont plus rigoureusement des droites.

Ceci suppose aussi que dans le domaine de température considéré ΔH_o
et ΔS_o sont indépendants de la température.

Remarquons que dans le cas particulier où $x_2 = x_I$
l'équation (6) prend la forme suivante :

$$\text{Log } P_{BF_3} = - \frac{\Delta H_o}{RT} + \frac{\Delta S_o}{R}$$

c) Solutions réelles :

Chaque fois que les modèles de solution que nous ve-
nons d'envisager sont insuffisants pour rendre compte des proprié-
tés thermodynamiques du système, on n'a que la ressource de faire
appel à des équations déterminées semiempiriquement.

Van LAAR (91) propose les expressions suivantes pour
 γ_I et γ_2 :

$$\text{Log } \gamma_I = \frac{A}{\left[I + \frac{A}{B} \frac{x_I}{x_2} \right]^2}$$

$$\text{Log } \gamma_2 = \frac{B}{\left[I + \frac{B}{A} \frac{x_2}{x_I} \right]^2}$$

D'autre part, si dans les équations de MARGULES nous considérons que les termes au-delà de x^3 sont négligeables, nous obtenons alors des expressions de la forme :

$$\text{Log } \gamma_I = \left[A + 2 (B - A) x_I \right] x_2^2$$

$$\text{Log } \gamma_2 = \left[B + 2 (A - B) x_2 \right] x_I^2$$

Les coefficients A et B étant de la forme $\frac{W}{RT}$ et $\frac{W'}{RT}$

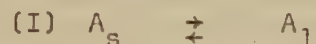
$$\text{Log } \frac{\gamma_I}{\gamma_2} = (A - B) (x_2 - x_I)^2 + B x_2^2 - A x_I^2$$

A composition constante les courbes $\text{Log} \left[P \frac{x_2}{x_I} \right] = f(I/T)$ forment une famille de droites si W et W' sont indépendants de T.

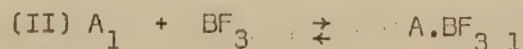
2 - CAS D'UNE SOLUBILITE PARTIELLE :

Le système se compose d'une phase gazeuse BF_3 , d'une phase solide A_s et d'une phase liquide à deux constituants $A \cdot \text{BF}_{31}$ et A_1 dissous.

Si nous considérons que la phase liquide est en équilibre avec la phase solide :



et d'autre part que la phase liquide est en équilibre avec la phase gazeuse :



la variance du système est : $v = 1$.

La condition pour que l'équilibre II soit réalisé est toujours :

$$\text{Log } P_{\text{BF}_3} = - \frac{\Delta G^\circ}{RT} + \text{Log } \frac{a_I}{a_2}$$

L'équilibre I impose la condition :

$$\text{Log } a_2 = \frac{L_S^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_S} - \frac{1}{T} \right]$$

L_S° est la chaleur latente de fusion du composé A pur à la température de fusion T_S . T est la température à laquelle le solide est en équilibre avec sa solution saturée.

Si les deux équilibres sont réalisés simultanément :

$$\text{Log } P_{\text{BF}_3} = - \frac{\Delta G^\circ}{RT} + \text{Log } \gamma_I x_I - \frac{L_S^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_S} - \frac{1}{T} \right]$$

Les fractions molaires x_I et x_2 des composés A_1 et $A.BF_3$ seront connues si l'on a déterminé la composition de la phase liquide en équilibre avec le composé A solide à la température T. Nous avons donc cherché à établir le diagramme de fusion des systèmes A/A.BF₃.

Les liquides que nous étudions étant très visqueux, il n'était pas possible de créer une agitation quelconque au sein du produit. La nécessité d'avoir une phase homogène nous imposait de travailler sur des échantillons de faible masse. En conséquence, nous avons utilisé une méthode d'analyse thermique différentielle dont la mise en oeuvre ne demande que de très faibles quantités de produit. Cette méthode consiste à étudier la différence de température ΔT qui apparaît entre l'échantillon et un corps de référence, convenablement choisi, l'un et l'autre étant placés dans une enceinte dont la température varie linéairement en fonction du temps. Si au cours de la variation de température, l'échantillon ne subit aucune transformation : $\Delta T = 0$. En revanche si à une température T le produit étudié est le siège d'une transformation s'accompagnant d'un effet thermique, ΔT sera différent de zéro. L'étude de la courbe $\Delta T = f(T)$ permettra de déterminer les températures de fusion, commençantes et finissantes, d'un mélange de composition donnée.

Dans le domaine de température étudié, le composé A.BF₃ se dissocie ; pour maintenir la composition de l'échantillon constante il était donc nécessaire d'établir, en chaque point de l'intervalle de température exploré, une pression de BF₃ égale à la pression d'équilibre. Nous avons essayé de réaliser cette manipulation. Les résultats obtenus n'ont pas été satisfaisants pour les raisons suivantes : lorsqu'on fait varier la pression de BF₃, pour maintenir la pression d'équilibre du système, des perturbations thermiques sont inévitables. D'autre part, la pression du gaz n'est

jamais rigoureusement la pression d'équilibre. En conséquence, les accidents de température que nous avons observés pourraient être dus soit à la formation soit à la décomposition du produit d'addition.

Les quelques résultats enregistrés n'ont jamais été reproductibles. En raison de ces difficultés techniques, il ne nous a pas été possible de déterminer le diagramme thermique des mélanges A/A.BF₃.

3 - JUSTIFICATION DE LA METHODE :

Pour étudier les états d'équilibre des systèmes A/A.BF₃ nous avons déterminé la pression d'équilibre en fonction de la température, la masse de l'échantillon étant maintenue constante. Les courbes d'équilibre obtenues sont les isostères $P = f(T)$.

a) Lorsque le système est formé d'une phase liquide à deux constituants et d'une phase gazeuse, la variance est égale à 2 et la constante d'équilibre peut s'exprimer par :

$$K_{(T)} = \frac{\gamma_I x_I}{\gamma_I x_2 P_{BF_3}}$$

Si l'on maintient la masse de la phase condensée constante, la composition du liquide est fixée. Si d'autre part une relation simple lie les coefficients d'activation γ_I et γ_2 à la température et aux fractions molaires x_I et x_2 , la mesure de la pression d'équilibre P_{BF_3} en fonction de la température permet le calcul de la constante d'équilibre $K_{(T)}$.

b) Si le système comporte une phase solide et une solution saturée, le fait de maintenir constante la masse totale des phases condensées ne fixe pas la composition de la phase liquide. En effet la composition de la solution saturée est indépendante de la masse totale de l'échantillon, elle ne dépend que de la température.

Dans ce cas, le système est monovariant, il est toujours possible de déterminer la pression d'équilibre en fonction de la température à masse constante. Mais à une température donnée, la

constante d'équilibre ne pourra être calculée que si l'on connaît les activités a_1 et a_2 des constituants de la phase liquide en équilibre avec la phase solide.

b) La méthode que nous proposons peut s'appliquer au cas d'un équilibre monovariant du type :



Le fait de tracer la courbe d'équilibre $P = f(T)$ pour différentes compositions, maintenues constantes, permet en outre de vérifier expérimentalement que la variance du système est égale à 1.

B - METHODE D'ETUDE DES EQUILIBRES

Les méthodes expérimentales d'étude des équilibres des systèmes hétérogènes formés par un constituant gazeux et une phase condensée ne comportant qu'un seul constituant sont nombreuses et relativement simples. Si la phase condensée comporte non pas un mais deux constituants formant une solution liquide ou solide, le problème peut être théoriquement ramené au cas précédent si, par un artifice, on maintient constante la phase condensée. Il sera possible de tracer alors autant de diagrammes d'équilibre pression - température que l'on aura de mélanges de compositions différentes en phase condensée. A partir des diagrammes d'équilibre ainsi obtenus, on sera en mesure de tracer les isothermes donnant la pression d'équilibre en fonction de la composition de la phase condensée.

Au point de vue expérimental, toute la difficulté provient donc de la nécessité de maintenir, pour obtenir un diagramme d'équilibre (P,T) la composition de la phase condensée constante ou du moins approximativement constante dans des limites aussi étroites que possible.

Comme il s'agit d'un système binaire diphasé, la variance est $v = 2 + 2 - 2 = 2$ et l'on a bien un système divariant pour lequel la pression de dissociation P n'est déterminée pour une température T choisie que si la composition de la phase liquide comprenant les deux constituants A et $A.BF_3$ est fixée.

De tels systèmes ont déjà fait l'objet de recherches, le travail qui paraît le plus ancien est dû à LEBEAU (80) qui avait constaté que Na_2O se dissout dans Na_2CO_3 . Il admettait qu'en opérant avec un gros excès de Na_2CO_3 , Na_2O dissous n'avait pas d'influence sur la pression de dissociation de Na_2CO_3 et que le système pouvait être considéré comme quasi-monovariant. Pour déterminer la pression d'équilibre, il opérait dans un tube de petit volume.

Ultérieurement, J.H. de BOER et G.A.M. Van LIEMPT (63) ont étudié des systèmes tels que :



pour M = K, Rb, Cs.

L.G. KLINKENBERG (81) a étudié un système identique avec $M = Na$ ainsi que le système : $NaOH/BF_3$. Ces auteurs avaient cru tourner la difficulté en considérant comme pression de dissociation la pression de BF_3 sous laquelle, en élevant légèrement la température, le composé pur commence à se dissocier. Ce point était repéré en utilisant des tubes de platine de faible volume et en mettant en oeuvre une montée lente et continue de la température. Dans ces conditions, en désignant par a_{MF} et a_{MBF_4} les activités des composés MF et MBF_4 , ces auteurs admettaient que le rapport $\frac{a_{MF}}{a_{MBF_4}}$ pouvait être considéré comme constant et très petit puisqu'au moment où ils observaient le début de la décomposition, la fraction molaire de MF dissoute dans MBF_4 était très petite. Dès lors, la pression de BF_3 $P = K \cdot \frac{a_{MBF_4}}{a_{MF}}$ ne devait dépendre que de la température. Mais cette hypothèse paraît arbitraire. En effet, si l'activité du composé MBF_4 peut bien être considérée comme constante du fait que ce composé a une fraction molaire qui diffère peu de l'unité, en revanche l'activité a_{MF} est susceptible de varier rapidement puisque la fraction molaire du composé MF dans le système passe de zéro à une valeur finie et, aussi petite que soit cette valeur, le rapport $\frac{a_{MBF_4}}{a_{MF}}$ ne peut être considéré comme constant.

Cependant d'autres auteurs ont procédé de façon semblable en utilisant des systèmes de même nature. Ainsi R. CAILLAT (82) a étudié des composés d'addition de SiF_4 sur les fluorures de Na , K , Cs et Rb en admettant également comme pression de dissociation la pression sous laquelle le composé pur commence à se dissocier lorsque la température s'élève lentement. En outre, il a appliqué à ce problème la méthode de CENTWERSZER et ANDRUSSOW en limitant son étude aux composés purs, mais, la même critique peut être adressée aux résultats ainsi obtenus.

En outre, H.C. BROWN et R.B. JOHANNENSEN (21) ont mesuré la tension de dissociation du composé d'addition de BF_3 sur le benzonitrile. Ils ont remarqué que la présence de benzonitrile dans le composé d'addition pouvait diminuer sa tension de dissociation à une température donnée. En effet, en faisant réagir BF_3 sur le benzonitrile qui est liquide à la température de l'expérience, le produit formé n'était solide que lorsque la fraction molaire de BF_3 fixée était voisine de 0,9.

BROWN et JOHANNERSEN ont alors mesuré la tension de dissociation d'un mélange de composition variable en opérant de la manière suivante qui est rigoureuse mais longue à mettre en oeuvre si l'on veut l'appliquer à l'établissement complet d'un diagramme d'équilibre : A une température constante, ils placent un échantillon de benzonitrile sous une certaine pression de BF_3 et ils attendent que l'équilibre soit réalisé. La pression restante est prise pour pression d'équilibre et ils mesurent la fraction molaire de BF_3 fixée.

La méthode qui consiste à utiliser, pour l'étude de tels équilibres, une enceinte de volume peu supérieur à celui de l'échantillon est en effet théoriquement assez satisfaisante puisque le système n'est contraint d'évoluer que très peu pour fournir le nombre de moles de gaz requis à l'établissement de la pression d'équilibre. Autrement dit, l'équilibre peut être atteint sans exiger la décomposition d'une fraction notable de la phase condensée ; si la composition n'est pas trop éloignée de 50 %, la variation relative de composition de la phase condensée reste alors négligeable. Cette méthode exige non seulement que l'enceinte réactionnelle elle-même ait un petit volume mais qu'il en soit de même pour le manomètre permettant les lectures de pression et pour le tube de raccordement du manomètre et de l'enceinte. Cependant, l'utilisation d'un tube d'un volume peu supérieur à celui de l'échantillon peut présenter des inconvénients :

Il suffit en effet d'un dégagement gazeux parasite très petit pour provoquer d'importantes erreurs sur la valeur indiquée de la pression d'équilibre. De telles erreurs sont difficiles à éliminer surtout si la phase liquide est susceptible de renfermer des gaz dissous ou, lorsque le système contient une phase solide, si celle-ci a été préparée par cristallisation d'une solution saturée ; elle peut souvent renfermer des inclusions de solvants dont la mise en liberté sous forme de vapeur donne lieu à des erreurs sur la pression d'autant plus grandes que le volume de l'enceinte est plus petit. De plus, il peut être intéressant de faire l'étude de l'équilibre en utilisant un échantillon placé par exemple dans l'enceinte d'une balance, telle qu'une balance à hélice de quartz. Il est alors impossible de réduire le volume à une valeur suffisamment petite pour pouvoir mettre en oeuvre la méthode précédente. De celle-ci retenons le principe suivant lequel, en créant dans l'enceinte pour chaque température une pression voisine de la pression d'équilibre tout en évitant de provoquer la décomposition ou la recombinaison de fractions importantes de la phase condensée, on peut obtenir, dans un domaine de fraction molaire plus ou moins large, une courbe d'équilibre (P,T) à composition quasiconstante de la phase condensée.

Notre méthode, en effet repose en quelque sorte sur le même principe, mais elle permet de s'affranchir de la sujétion d'un volume étroitement délimité pour l'enceinte réactionnelle.

DESCRIPTION DE LA METHODE.

Supposons que, pour une composition donnée de la phase condensée, on connaisse déjà la courbe d'équilibre $P = f(T)$; si l'échantillon est soumis à une montée linéaire de température lente, pour que cet échantillon ne subisse aucune évolution, c'est-à-dire ne fixe ni ne perde de gaz, il faudrait pouvoir opposer à la pression de dissociation de l'échantillon une pression égale, du même gaz, à chaque température. On pourrait imaginer un artifice expérimental, puisque le diagramme d'équilibre est supposé déjà connu, qui permettrait de provoquer par injection du gaz une montée de pression en fonction de la montée de température, correspondant justement à la courbe d'équilibre. Dans ces conditions, l'échantillon ne subirait pas de modifications. Mais, si la courbe d'équilibre n'est pas connue à l'avance, pour réaliser la même chose, il faudrait disposer d'un signal qui informerait l'expérimentateur que la pression créée artificiellement dans l'enceinte à chaque température est bien la pression d'équilibre.

Ce signal, pourrait être par exemple, la masse de l'échantillon, en supposant que celui-ci soit soumis pendant la mesure à une pesée continue. La fixation ou la perte de gaz se traduirait en effet nécessairement par une variation de masse de l'échantillon. On conçoit donc que, soit manuellement, soit par un dispositif asservi approprié, la pression pourrait être constamment ramenée à une valeur telle que la masse de l'échantillon ne subirait pas de variation notable durant la montée linéaire de température. Dans une variante de la méthode que nous proposons, nous appliquerons d'ailleurs exactement ce principe. Mais si l'on veut s'affranchir de la pesée, à quel type de signal peut-on recourir ?

Lorsqu'en un point (P, T) le système est en état d'équilibre, cela signifie que dans un intervalle de température infiniment petit dT autour de la température T le système n'évolue pas, c'est-à-dire ne gagne ni ne perd de molécules gazeuses. La variation de pression dP qu'il subit dans l'intervalle de température dT ne peut donc être due qu'à la variation de température à volume constant. En d'autres termes, chaque point de la courbe d'équilibre peut aussi être considéré comme un point de la courbe

de variation thermique de pression à volume constant du gaz considéré, de mêmes coordonnées ; la pente de cette courbe est :

$\frac{dP}{dT} = P_0 \alpha$ si le gaz peut être assimilé à un gaz parfait ; dans le cas contraire, cette pente peut être déterminée expérimentalement en traçant au préalable un réseau de courbes de variation thermique de pression du gaz à volume constant couvrant le domaine de pression et de température considéré.

En fait, sauf pour les températures élevées, c'est rarement un point d'équilibre que l'on obtient, en entendant par là le point pour lequel l'affinité chimique du système est exactement nulle, mais un intervalle de métastabilité plus ou moins large en raison de l'annulation de la vitesse de réaction de part et d'autre du point d'affinité théoriquement nulle (Fig. 10) c'est-à-dire que, dans un domaine étroit de température compris entre les températures T et $T + \Delta T$, la vitesse de la réaction est pratiquement nulle, et que par conséquent, dans cet intervalle, la phase condensée ne perd ni ne gagne de molécules gazeuses. C'est donc en fait dans tout cet intervalle que la variation de pression est due seulement à la variation de température du gaz à volume constant.

Ainsi, le signal que nous cherchons pourrait être donné par la variation de pente de la courbe de pression en fonction de la température en partant, à une température donnée, d'une valeur de la pression P_1 légèrement supérieure à la pression limite P_0 du domaine de métastabilité en montée linéaire de température ou d'une valeur de la pression légèrement inférieure à la pression limite du domaine de métastabilité en descente de température.

En effet, on comprend facilement ce qui se passera dans ces deux cas en se reportant à la figure 10.

Soit P_1 la pression que l'on crée dans l'enceinte réactionnelle à la température T_1 de façon que cette pression soit certainement supérieure à la pression P_0 limite du domaine de métastabilité à la même température ; le système évoluera en fixant du gaz ce qui entraînera une baisse de la pression. Si la pression est enregistrée, on pourra constater que la courbe MN obtenue a une pente négative en chaque point jusqu'au point N qui est le point de rencontre avec la limite inférieure du domaine de métastabilité. En ce point N, on observera un brusque changement de pente de la courbe enregistrée puis, la température continuant à croître, on enregistrera un nouveau tronçon NP de pente approximativement constante et égale en chaque point à la pente de la courbe C de variation thermique de la pression à volume constant passant par le point N. Au point P, se produira un nouveau changement de pente tel que le

tronçon PQ aura en chaque point une pente positive. Cette partie de la courbe correspondra en effet à un dégagement de gaz par dissociation de la phase condensée et cela, à partir du point P, appartenant à la limite supérieure du domaine de métastabilité. En enregistrant la courbe MNPQ, on pourra donc obtenir les points N et P qui sont, avec une certaine approximation que nous préciserons par la suite, des points d'intersection des limites inférieure et supérieure du domaine de métastabilité, avec une courbe C de variation thermique de pression à volume constant du gaz considéré. En arrêtant l'expérience au point Q et en admettant du gaz dans l'enceinte de façon à ramener une seconde fois la pression à une valeur supérieure, pour la température considérée à la pression limite inférieure du domaine de métastabilité, on pourra obtenir un second ensemble de points tels que M NP Q définissent de nouveaux points des courbes limites inférieure et supérieure du domaine de métastabilité. La répétition de ce même processus pour d'autres valeurs de la pression permettra d'obtenir un ensemble de points expérimentaux délimitant dans un intervalle de température défini, le domaine de métastabilité cherché et cela en maintenant la composition de la phase condensée en moyenne d'autant plus constante que les segments tels que MN et PQ seront plus petits. En outre, la composition du système au point Q devra être exactement celle qu'avait le système au point M ; il faudra donc disposer d'un signal aussi simple que possible permettant de savoir à quel moment le système revient à sa composition initiale, c'est-à-dire de déterminer les coordonnées du point Q.

Lors du trajet MN la variation de pression $\Delta P = P_M - P_N$ est la somme de ΔP_1 due à la variation de température $\Delta T = T_M - T_N$ à volume constant et de ΔP_2 due à la variation $-\Delta n$ du nombre de moles de la phase gazeuse puisque la réaction évolue dans le sens de la recombinaison. En montée linéaire de température ΔP_1 est positif et ΔP_2 négatif : $\Delta P = \Delta P_1 - \Delta P_2$

De même lors du trajet PQ $\Delta P' = \Delta P'_1 + \Delta P'_2$
 $\Delta P'_1$ correspond à la variation de température $\Delta T' = T_P - T_Q$
 et $\Delta P'_2$ est due à l'augmentation $+\Delta n'$ du nombre de moles de la phase gazeuse puisque le système réagit dans le sens de la décomposition. $\Delta P'_1$ et $\Delta P'_2$ sont positifs.

Pour que les compositions en M et Q soient égales il faut que : $\Delta n + \Delta n' = 0$ donc que l'on ait en première approximation : $\Delta P_2 + \Delta P'_2 = 0$.

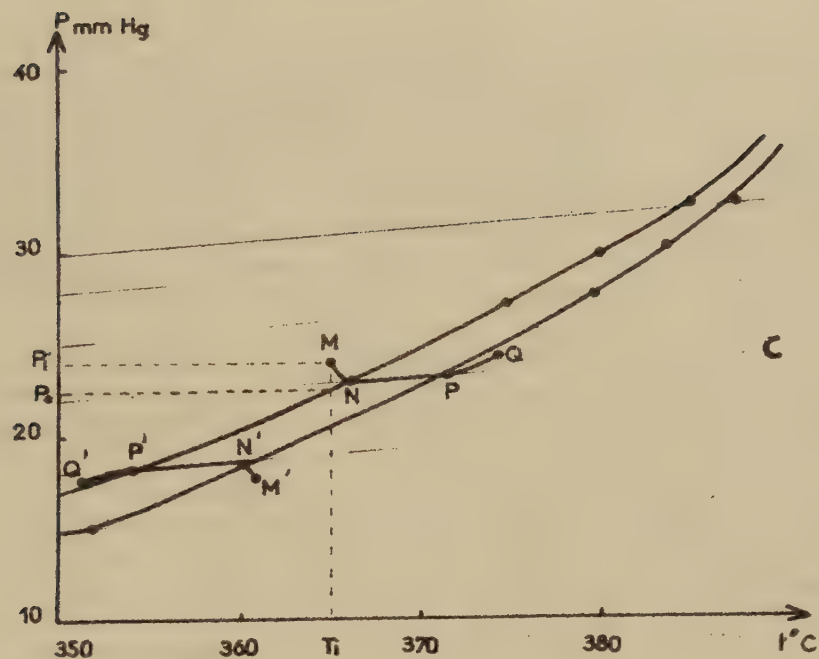


Fig. 10 : Variation de la pression en fonction de la température.

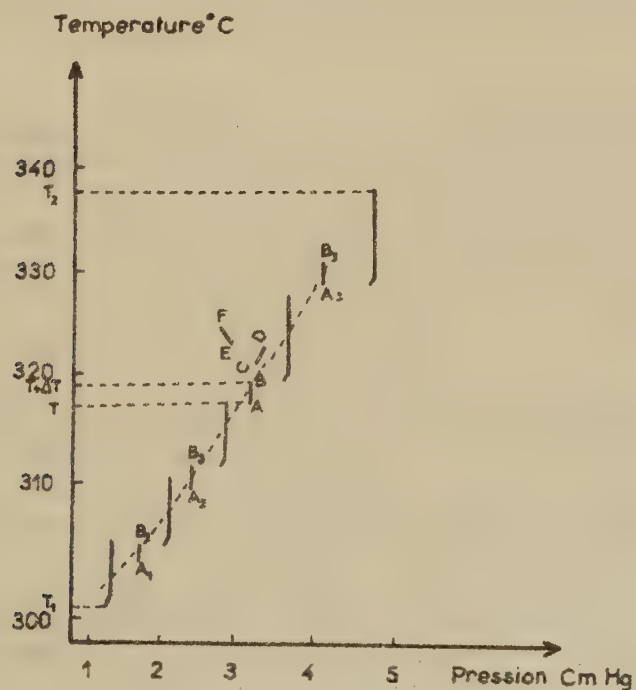


Fig. 11 : Variation de la pente de la courbe $P = f(T)$ suivant le sens de la réaction.

Expérimentalement on enregistre ΔP et $\Delta P'$; connaissant la courbe de variation de pression du gaz en fonction de la température à volume constant, il est théoriquement possible de déterminer ΔP_2 et $\Delta P'_2$ à partir de ΔP et $\Delta P'$. Mais cette détermination doit être faite en cours d'expérience ; il sera donc plus simple de créer des conditions telles que ΔP_1 et $\Delta P'_1$ soient très petits devant ΔP_2 et $\Delta P'_2$ de sorte que l'on ait en première approximation l'égalité $\Delta P_2 + \Delta P'_2 = 0$ lorsque $\Delta P + \Delta P' = 0$.

En résumé, si la variation de pression du gaz due à la variation de température est petite, le système est revenu à sa composition initiale dès que le segment PQ a même projection que le segment MN sur l'axe des pressions. Ainsi l'égalité des projections permettra de déterminer expérimentalement les coordonnées du point Q. Nous étudierons ultérieurement les conditions pour que la variation thermique de pression du gaz à volume constant soit faible dans l'intervalle de température ΔT .

Si l'on procède en descente de température, le même raisonnement montre que l'on obtiendrait des courbes telles que M', N', P', Q' à partir de points M' correspondant à des valeurs de la pression légèrement inférieures à la pression limite supérieure du domaine de métastabilité à la même température. Les segments M'N', N'P', et P'Q' correspondraient successivement à une légère dissociation, un arrêt de l'évolution, une légère recombinaison.

Ainsi, l'on comprend quel est le principe de notre méthode. Mais, sa mise en oeuvre suppose qu'on réalise dans un premier temps une expérience préliminaire permettant de tracer, pour une composition donnée de la phase condensée, une courbe d'équilibre approximative. On y parvient facilement, en montée linéaire de température, en réglant arbitrairement la pression dans l'enceinte à une valeur donnée. Selon que cette valeur est supérieure ou inférieure à la pression d'équilibre (stable ou métastable) on obtient un petit tronçon de courbe CD ou EF de pente négative ou positive nettement différente de la pente d'une courbe de variation thermique de pression à volume constant (Fig. II). On modifie alors la pression par approximations successives jusqu'au moment où le tronçon de courbe qui s'inscrit sur l'enregistreur a une pente identique à celle d'une courbe de variation thermique de pression à volume constant c'est-à-dire jusqu'au moment où l'on obtient un tronçon tel que AB. La température et la pression pour lesquelles cela se produit peuvent être considérées comme très voisines de la température et de la pression d'équilibre. En répétant cette opération pour quelques autres points, on peut donc tracer une courbe d'équilibre approximative sur laquelle on se guidera pour mettre en oeuvre dans un second temps la méthode décrite.

Notre méthode suppose également que l'on dispose d'un moyen d'enregistrer la courbe de pression en fonction de la température. Cette condition peut être facilement réalisée lorsqu'on mesure la pression à l'aide d'un manomètre à mercure ou à tout autre liquide manométrique, en utilisant comme nous l'avons fait, un enregistreur à suiveur de spot et un système optique approprié du même type que celui que nous utilisons pour enregistrer les déplacements verticaux de la nacelle d'une balance à hélice de quartz (83). On peut également utiliser un suiveur de niveau, par exemple un modèle à cellule différentielle au sulfure de cadmium qui permet de suivre avec assez de précision le niveau du liquide manométrique.

Afin de repérer avec précision la pente des courbes de variation thermique de pression à volume constant du gaz utilisé, il est bon, dans une opération préliminaire d'enregistrer, sur le papier qui sera utilisé par la suite pour faire l'expérience, un réseau de telles courbes couvrant le domaine de température et de pression dans lequel des mesures d'équilibre sont envisagées. Cette opération peut être faite avec le même appareillage en utilisant plusieurs montées linéaires de température avec diverses pressions initiales du gaz et en l'absence d'échantillons du système chimique qui doit être étudié ou en le remplaçant par un volume égal d'une poudre inerte pour tenir compte du volume occupé par l'échantillon dans l'enceinte réactionnelle.

Il n'est pas théoriquement indispensable que la montée ou la descente de température soit rigoureusement linéaire. Toutefois, si l'on ne dispose pas d'un enregistreur du type XY dont le déroulement pourrait être commandé directement par la température mais simplement d'un enregistreur à vitesse de déroulement constant, il est évident que l'on a intérêt à relier linéairement la température au temps.

ETUDE DES FACTEURS QUI CONDITIONNENT LA PRECISION A ATTENDRE DE LA METHODE.

Nous avons vu que la méthode proposée permettait de se libérer de la contrainte d'opérer dans une enceinte de volume très peu supérieur à celui de l'échantillon. Nous nous proposons d'examiner dans quelle mesure le volume de l'enceinte peut influencer sur la précision à attendre de la méthode. Les autres facteurs dont il faudra tenir compte sont : la température, la pression, la vitesse de montée linéaire ou de descente de température, la vitesse de la réaction au voisinage de l'équilibre, la sensibilité du dispositif d'enregistrement.

Ces différents facteurs sont susceptibles d'influer sur la largeur apparente du domaine de métastabilité du fait que les points expérimentaux tels que N et P (Fig. 10) peuvent être plus ou moins nettement définis ou ne pas correspondre à des vitesses rigoureusement nulles de la réaction chimique. Il nous faudra apprécier également l'ordre de grandeur des fluctuations de composition de la phase condensée et voir comment réduire celles-ci au minimum.

En première approximation, nous pourrions considérer que l'enceinte contenant les n moles du gaz que nous supposons parfait se divise en deux parties : un volume V à la température de l'expérience T et un volume extérieur V' à la température ambiante T' .

En négligeant les courants de convection, l'équation d'état du gaz sera alors :

$$(I) \quad P \left(\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'} \right) = n R$$

Sous l'influence de la dissociation de la phase condensée et de l'élévation de température, la pression dans l'enceinte variera de dP telle que :

$$dP = \frac{n R V}{T^2 \left(\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'} \right)^2} dT + \left(\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'} \right) dn$$

D'où :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{n R V}{T^2 \left(\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'} \right)^2} + \left(\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'} \right) \frac{dn}{dT}$$

Si la température est reliée au temps par une relation linéaire telle que :

$$T = T_0 + at \quad dT = a dt$$

L'expression précédente s'écrira :

$$(2) \quad \frac{dP}{dT} = \frac{n R V}{T^2 \left(\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'} \right)^2} + \frac{1}{a} \left(\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'} \right) \frac{dn}{dt}$$

La quantité $\frac{dn}{dt}$ est le nombre de moles de gaz dégagées pendant le temps dt par la phase condensée à la température T et sous la pression P . Nous pourrions prendre cette grandeur comme mesure de la vitesse v de réaction. Le terme :

$$\frac{n RV}{T^2 \left(\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'} \right)^2}$$

représente la pente, au point (P, T) de la courbe C (Fig. IO) de variation de pression du gaz en fonction de la température à volume constant. $\frac{dP}{dT}$ représente la pente, au point (P, T) de la courbe expérimentale $MNPQ$ de variation de pression en fonction de la température.

$$\text{Par conséquent : } \frac{dP}{dT} - \frac{n RV}{T^2 \left(\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'} \right)^2} = \frac{I}{a} \frac{R}{\left(\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'} \right)} \frac{dn}{dt} \quad (3)$$

sera la différence de pente entre la courbe expérimentale de variation de pression en fonction de la température et la courbe de variation thermique de pression à volume constant du gaz au point (P, T) . Cette différence de pente est proportionnelle à la vitesse $\frac{dn}{dt}$ de dégagement des molécules gazeuses, inversement proportionnelle au coefficient a du programme de montée linéaire de température

et inversement proportionnelle au terme $\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'}$. Elle s'annule

lorsque la vitesse de réaction est égale à zéro, c'est-à-dire, comme nous l'avions prévu, soit pour un point d'équilibre réel si l'affinité s'annule en même temps que la vitesse de réaction, soit pour un point d'équilibre métastable où la vitesse de réaction s'annule sans que l'équilibre thermodynamique soit atteint. En outre, cette différence de pente est indépendante de la valeur absolue de la pression.

On peut donc prévoir que la précision à attendre de la méthode sera d'autant plus grande que l'angle de raccordement des deux segments MN et NP ou NP et PQ (Fig. IO) sera moins ouvert

c'est-à-dire que le coefficient $\frac{I}{a} \cdot \frac{R}{\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'}}$ sera grand. Les conditions expérimentales seront donc d'autant plus favorables que la vitesse de montée linéaire de température sera faible par rapport

à la vitesse de la réaction et que les termes $\frac{V}{T}$ et $\frac{V'}{T'}$ seront

petits. C'est-à-dire que d'une part le volume V de l'enceinte réactionnelle sera petit et la température T de l'expérience élevée

et d'autre part que le volume V' des appareils de mesure de pression et des tubes qui les relient à l'enceinte réactionnelle sera faible ; la température ambiante T' étant sensiblement constante pendant la durée d'une expérience.

L'élargissement apparent du domaine de métastabilité sera donc essentiellement la conséquence de l'imprécision sur le choix des points N et P.

Or l'incertitude sur la position des points tels que N et P dépend de l'appréciation que l'on peut faire de l'angle de raccordement entre les deux segments de courbe tels que MN et NP d'une part ou NP et PQ d'autre part. En utilisant un suiveur de spot classique, la pente la plus faible décelable correspond à une variation d'ordonnées de 1 mm environ suivant l'axe des pressions et de 50 mm sur l'axe des températures. Si l'on considère par exemple un enregistrement sur lequel 10 mm de mercure sont représentés par 5 cm, 10° également par 5 cm, la pente limite décelable précédemment définie correspond à 0,02 mm de mercure par degré. Si la pente "a" de la montée linéaire de température en fonction du temps a justement pour valeur $10^\circ\text{C}/\text{heure}$, l'angle limite décelable correspond alors à la différence de pente de 0,2 mm de mercure/heure soit $2,64 \cdot 10^{-4} \text{ Atm}/\text{heure}$. Nous admettrons cette valeur pour définir la différence de pente limite de la courbe enregistrée et de la courbe correspondante de variation thermique de pression à volume constant. Si nous convenons de désigner cette différence de pente par :

$$\Delta p = \frac{v}{a} \cdot \frac{R}{\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'}}$$

où $v = \frac{dn}{dt}$ est la vitesse de réaction précédemment définie.

Nous écrirons :

$$(\Delta p)_{\text{lim}} = 2,64 \cdot 10^{-5} \text{ Atm}/\text{degré}$$

Il est alors possible de calculer la vitesse de réaction correspondant à cette pente relative limite soit :

$$v_{\text{lim}} = (\Delta p)_{\text{lim}} \frac{a}{R} \left(\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'} \right) \quad (4)$$

avec $R = 82,057 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{degré}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$. Ainsi pour $V = 500 \text{ cm}^3$, $V' = 300 \text{ cm}^3$, $T = 600^\circ\text{K}$ et $T' = 293^\circ\text{K}$, on obtient : $v_{\text{lim}} = 5,9 \cdot 10^{-6}$ moles/heure. Si, comme c'est le cas dans nos expériences, le gaz

considéré est BF_3 , de masse moléculaire $M = 68$, on a :

$$v_{\text{lim}} = 0,4 \text{ mg/heure}$$

On voit par cet exemple que la vitesse est encore appréciable et que l'on commet une erreur non négligeable en confondant le point P, T correspondant avec un point de vitesse nulle.

Le fait de considérer la vitesse de réaction comme nulle lorsqu'elle atteint la valeur v_{lim} , entraîne un élargissement apparent du domaine de métastabilité ou une incertitude sur la position d'un point d'équilibre dans le cas où la vitesse s'annulerait pour la valeur exactement nulle de l'affinité.

ETUDE DE L'ELARGISSEMENT APPARENT DU DOMAINE DE METASTABILITE EN FONCTION DU VOLUME DE L'ENCEINTE REACTIONNELLE.

Pour évaluer l'élargissement du domaine de métastabilité à la température T considérons la différence $P_0 - P_I$, P_0 étant la pression pour laquelle la vitesse est exactement nulle et P_I la pression pour laquelle la vitesse est v_{lim} c'est-à-dire la pression d'équilibre déterminée expérimentalement.

Admettons que la loi de variation de la vitesse en fonction de la pression soit de la forme $v = \frac{dn}{dt} = k (P_0 - P)$ (P étant la pression établie à la température T) et que le processus réactionnel suive en fonction de la température la loi d'Arrhénius (c'est-à-dire que la constante de vitesse soit:

$k = h e^{-\frac{E}{RT}}$ où E est l'énergie d'activation). Comme il s'agit d'une réaction de système hétérogène nous supposons que dans toutes les expériences l'aire de l'interface réactionnelle est identique et constante. Dans ces conditions :

$$v_{\text{lim}} = h (P_0 - P_I) e^{-\frac{E}{RT}}$$

Soit en tenant compte de l'expression (4) :

$$h (P_0 - P_I) e^{-\frac{E}{RT}} = (\Delta p)_{\text{lim}} \cdot \frac{a}{R} \left(\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'} \right)$$

D'où :

$$(P_0 - P_I) = (\Delta p)_{\text{lim}} \cdot \frac{a}{R h} \cdot \left(\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'} \right) e^{\frac{E}{RT}} \quad (5)$$

La différence de pente limite Δp est fixée par les performances du matériel d'enregistrement de la pression, R et h sont des constantes, $P_0 - P_I$ sera donc d'autant plus important que le volume V de l'enceinte réactionnelle et le volume V' extérieur seront plus grands et la température T plus basse.

Si l'on opère dans une enceinte de volume 2V tous les autres paramètres restant identiques nous aurons :

$$P_0 - P_2 = (\Delta p)_{\text{lim}} \cdot \frac{a}{R \cdot h} \left(\frac{2V}{T} + \frac{V'}{T'} \right) e^{\frac{E}{RT}}$$

$$\frac{P_0 - P_2}{P_0 - P_I} = \frac{2 VT' + TV'}{VT' + V'T}$$

Dans les conditions de notre exemple précédent c'est-à-dire avec $V = 500 \text{ cm}^3$ $V' = 300 \text{ cm}^3$ $T' = 293^\circ\text{K}$, et $T = 600^\circ\text{K}$

$$\frac{P_0 - P_2}{P_0 - P_I} = 1,4$$

A température constante lorsque le volume V de l'enceinte réactionnelle double, l'écart $P_0 - P_I$ entre la pression de vitesse nulle et la pression P_I de vitesse v_{lim} est multiplié par un facteur 1,4. Il faut remarquer que pour conserver la même valeur à $P_0 - P_I$ la solution consisterait à réduire la vitesse a de la variation de température dans le rapport 1,4.

Pour apprécier l'élargissement apparent du domaine de métastabilité du fait que la vitesse v_{lim} n'est pas nulle, nous procéderons par comparaison avec une expérience effectuée en statique, à température constante.

En revenant aux conditions définies dans notre exemple précédent soit : un volume $V = 500 \text{ cm}^3$ et $V' = 300 \text{ cm}^3$ pour une température $T = 600^\circ\text{K}$ et $T' = 293^\circ\text{K}$, nous supposons, qu'à cette température maintenue constante, on attende que l'équilibre se réalise à volume constant. C'est le principe de la méthode statique. Nous admettrons que l'on continue à enregistrer la pression avec le même dispositif et que la vitesse de déroulement du papier à enregistrer soit également identique. Mais il s'agit maintenant d'une expérience de cinétique où la pression est enregistrée en fonction du temps lorsque le système évolue vers une position d'équilibre (Fig. I2). Les parallèles à l'axe des temps d'ordonnée P_0 et P'_0 délimitent le domaine de métastabilité à la température T.

Nous conviendrons, dans ce raisonnement, de faire abstraction de la variation de composition de la phase condensée.

Il est évident que, les conditions expérimentales n'ayant pas changé, l'échelle des pressions est la même que dans l'expérience en montée linéaire de température. L'échelle des températures est en revanche remplacée par l'échelle des temps, mais ces deux échelles se correspondent rigoureusement puisque la vitesse de déroulement du papier est la même. Par suite, une durée d'une heure correspond toujours à 5 cm sur l'échelle des temps tandis que, sur l'échelle des pressions, 10 mmHg correspondent encore à 50 mm. La différence de pente limite appréciable n'a pas changé et nous la prendrons toujours égale à $2,64 \cdot 10^{-4}$ atm/heure, valeur correspondant à $2,64 \cdot 10^{-6}$ atm/degré dans le cas de la montée linéaire de température.

Si l'on considère le gaz comme parfait, la pente de la courbe de pression en fonction du temps à la température constante T sera :

$$\frac{dP}{dt} = \left(\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'} \right) \cdot \frac{dn}{dt}$$

Or, dans une expérience en statique on admettra que l'on a atteint l'équilibre lorsqu'on ne peut plus faire de distinction entre la pente de la courbe de pression en fonction du temps et la parallèle à l'axe des temps, droite de pente nulle par conséquent. Pour pouvoir calculer le temps qu'il conviendrait d'attendre pour obtenir le point de vitesse rigoureusement nulle qu'il s'agisse de l'équilibre thermodynamique ou d'un équilibre métastable, il faudrait connaître la loi de vitesse en fonction de la pression. Admettons comme précédemment que cette loi soit de la forme :

$\frac{dn}{dt} = k (P_0 - P)$ où P_0 est la pression de vitesse nulle à la température T considérée, on obtient :

$$\frac{dP}{dt} = k (P_0 - P) \cdot \left(\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'} \right)$$

et par intégration :

$$P_0 - P = (P_0 - P_i) \cdot e^{-k \left(\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'} \right) t}$$

(P_i = pression initiale)

Donc, à la température T , la pression P n'atteint la pression de vitesse nulle $P = P_0$ que lorsque $e^{-k \left(\frac{R}{\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'}} \right) t}$

s'annule, c'est-à-dire au bout d'un temps théoriquement infini, de sorte que l'expérimentateur n'aura pas d'autre critère que l'annulation de la pente de la courbe de pression en fonction du temps pour décider que la pression d'équilibre stable ou métastable est atteinte. Si l'expérimentateur ne peut apprécier une différence de pente inférieure à $2,64 \cdot 10^{-4}$ atm/heure conformément à l'exemple choisi, il est bien évident qu'il pourra confondre la partie de cette courbe présentant cette pente avec une droite de pente nulle s'il interrompt là l'expérience.

Dans ces conditions, en opérant comme nous l'avons indiqué à la température $T = 600^\circ K$ dans des volumes $V = 500 \text{ cm}^3$ et $V' = 300 \text{ cm}^3$ avec une différence de pente limite appréciable par rapport à une parallèle à l'axe des temps :

$$(\Delta p')_{\text{lim}} = \left(\frac{dP}{dt} - 0 \right)_{\text{lim}} = 2,64 \cdot 10^{-4} \text{ atm/heure}$$

on confondra avec la pression P_0 de vitesse nulle, la pression P pour laquelle la vitesse de réaction est encore :

$$v'_{\text{lim}} = \frac{I}{R} \left(\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'} \right) \left(\frac{dP}{dt} - 0 \right)_{\text{lim}} = 6,45 \cdot 10^{-6} \text{ mole/heure}$$

c'est-à-dire la même valeur que dans l'expérience correspondante en montée linéaire de température. Evaluons l'élargissement apparent du domaine de métastabilité au moyen de la différence $P_0 - P_I$ (Fig. I2). P'_I étant la pression pour laquelle la vitesse de la réaction a la valeur v'_{lim} . Si $k = h \cdot e^{-E/RT}$:

$$v'_{\text{lim}} = (\Delta p')_{\text{lim}} \frac{I}{R} \left(\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'} \right) = h (P_0 - P'_I) e^{-\frac{E}{RT}}$$

D'où :

$$(P_0 - P'_I) = (\Delta p')_{\text{lim}} \frac{I}{R \cdot h} \left(\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'} \right) e^{\frac{E}{RT}} \quad (6)$$

En tenant compte de l'expression (5) donnant $(P_0 - P'_I)$ dans le cas de la méthode dynamique employée dans des conditions identiques, nous voyons que :

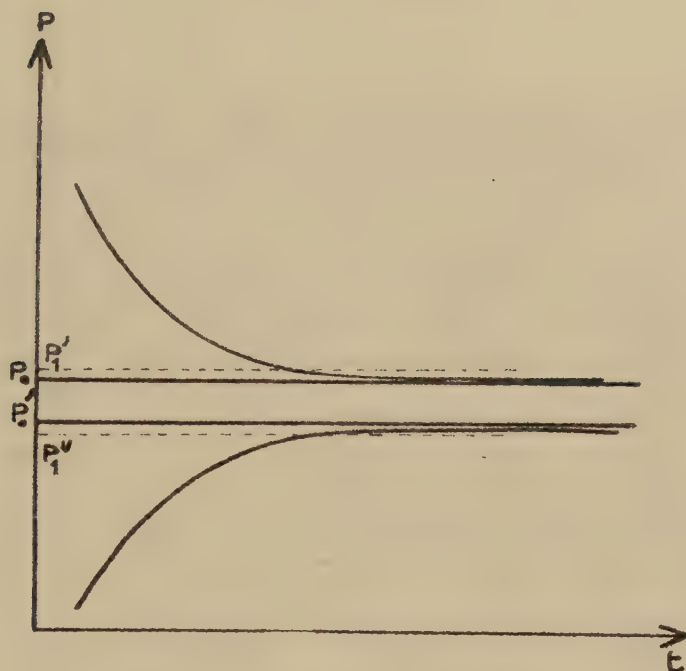


Fig. 12 : Variation de la pression en fonction du temps pour P supérieur ou inférieur à la pression d'équilibre (méthode statique).

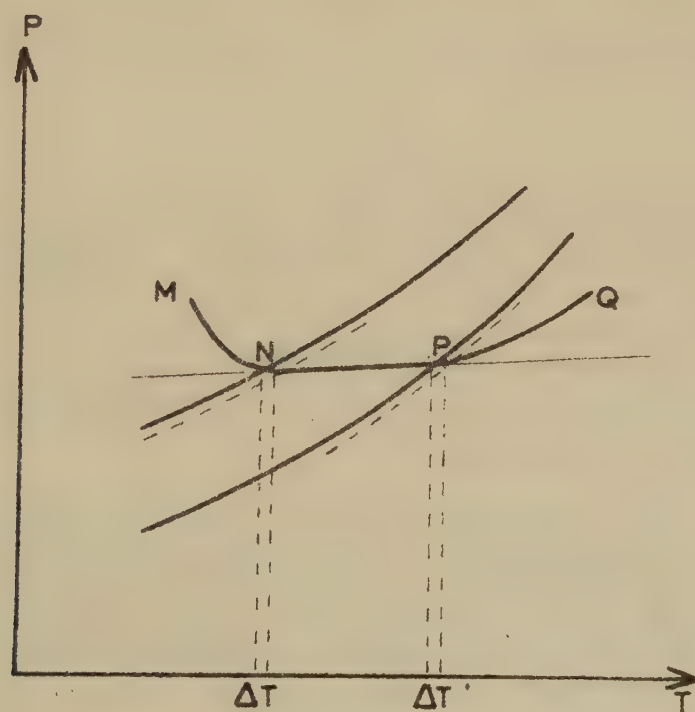


Fig. 13 : Variation de la pression en fonction de la température au voisinage du domaine de métastabilité (méthode dynamique).

$$\frac{(P_o - P'_I)_{\text{statique}}}{(\Delta p')_{\text{lim}}} = \frac{(P_o - P_I)_{\text{dynamique}}}{a(\Delta p)_{\text{lim}}}$$

Dans les conditions d'enregistrement que nous avons définies $(\Delta p')_{\text{lim}} = 2,64.10^{-4}$ atm/heure et $(\Delta p)_{\text{lim}} = 2,64.10^{-5}$ atm/degré si la vitesse a de la variation de la température en fonction du temps est justement de $10^\circ/\text{heure}$ $(P_o - P'_I)_{\text{statique}} = (P_o - P_I)_{\text{dynamique}}$.

On peut donc en conclure, que l'élargissement apparent du domaine de métastabilité (ou ce qui revient au même l'incertitude sur la position d'équilibre dans le cas où la vitesse de réaction s'annulerait pour la valeur exactement nulle de l'affinité) est du même ordre de grandeur, pour des points équivalents de température et de pression, dans notre méthode en montée linéaire de température et dans la méthode statique appliquée dans les mêmes conditions, en considérant que la pression limite est obtenue dès qu'il n'est plus possible de distinguer la courbe $P = f(t)$ de la parallèle à l'axe des temps.

Il existe cependant des différences entre les deux méthodes hormis l'avantage que présente la nôtre de permettre de maintenir la composition de la phase condensée quasi-constante quel que soit le volume de l'enceinte.

1°) Avec notre méthode, on éprouve en fait des difficultés pour situer exactement les points limites de métastabilité en température (Fig. I3). En d'autres termes, c'est sur la position des températures délimitant le domaine de métastabilité que se manifesterait notre incertitude : la pression est connue de façon précise : c'est celle qui correspond au segment quasi-rectiligne NP de la courbe de compression thermique à volume constant. Lorsque le domaine réel de métastabilité est très étroit ou nul, c'est la pression correspondant au minimum (ou au maximum, en descente de température) de la courbe MNPQ.

Dans la méthode statique, c'est la température qui est connue de façon précise. L'incertitude règne sur la pression limite. On peut théoriquement diminuer cette incertitude en n'arrêtant pas l'expérience dès que la pente de la courbe de pression paraît se confondre avec la parallèle à l'axe des temps, mais en prolongeant indéfiniment l'expérience.

C'est en ce sens que, toute autre considération mise à part, la méthode statique peut permettre d'obtenir la largeur réelle du domaine de métastabilité avec une précision supérieure à notre méthode qui est tributaire de la pente "a" du programme de température. Pour rejoindre cette précision, la démarche correspondante consisterait à diminuer "a", c'est-à-dire à opérer avec une vitesse de montée linéaire de température extrêmement petite. Mais en cela, on est limité par les performances du matériel de programmation et d'enregistrement et l'on ne peut pas pratiquement descendre sans inconvénients au-dessous d'une certaine vitesse.

Il convient d'ailleurs de remarquer que si, avec notre méthode on fait croître le volume de l'enceinte réactionnelle on pourra dans une certaine mesure compenser l'augmentation de volume en diminuant la vitesse de montée linéaire de température.

2°) En utilisant la méthode statique, quel quessoit le volume V de l'enceinte, on est maître du choix de la température T à laquelle on veut déterminer la pression d'équilibre P_0 en laissant évoluer le système depuis la pression initiale P_i .

Avec notre méthode, il en va différemment : en effet, si l'on part de conditions initiales (P_i, T_i) proches des conditions d'équilibre, les coordonnées des points P_0, T d'équilibre dépendent, toutes autres conditions inchangées, du volume V offert à la phase gazeuse dans l'enceinte réactionnelle.

Lorsqu'on opère dans un petit volume tel que V_1 , la fixation des molécules gazeuses par la phase condensée va entraîner une chute rapide de la pression de sorte que la pente relative du segment MN :

$$\Delta p = \frac{dP}{dT} = - \frac{n RV}{T^2 \left(\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'} \right)^2} \quad \text{sera grande. Comme on le}$$

voit sur la figure 14, le point M correspondra aux coordonnées P_i, T_i .

Si l'expérience a lieu dans une enceinte de volume plus grand $V_2 > V_1$ en partant du même point M (P_i, T_i) la fixation de molécules gazeuses à vitesse de réaction égale, fera baisser moins rapidement la pression. On peut donc prévoir que la pente de la courbe MN_2 sera plus faible que celle de la courbe MN_1 , si la vitesse de réaction restait la même dans les deux cas. Mais, comme on a supposé une loi de vitesse fonction du premier ordre de l'écart de pression $P_0 - P$ à la température T et que cet écart de pression diminuera moins rapidement dans le volume V_2 que dans le volume V_1 ,

la vitesse de réaction diminuera elle-même moins vite. Comme la montée linéaire de température a la même vitesse "a" dans les deux cas, le point N_2 correspondra à des coordonnées $P_2 T_2$ telles que $T_2 > T_1$ et $P_2 > P_1$. Il s'en suit que, quoique partant du même point M et toutes les conditions étant identiques sauf le volume de l'enceinte, on ne détermine pas, dans ces deux expériences le même point d'équilibre. On doit donc aussi tenir compte de l'influence de la température sur la vitesse de réaction. En résumé, le retard du système à atteindre sa position d'équilibre par suite de l'augmentation du volume de l'enceinte est en partie compensé par l'accroissement de la vitesse de réaction. La pente relative Δp du segment MN_2 est donc plus grande que si la vitesse de réaction restait la même, à chaque instant, que dans l'enceinte de volume V_1 . A la limite, en supposant que l'on opère dans un volume infiniment grand, la courbe MNPQ tendrait vers la courbe de variation thermique de pression à volume constant passant par le point M; les changements de pente aux points tels que N et P deviendraient impossibles à déceler.

En résumé, en utilisant notre méthode en montée linéaire de température à partir d'un point M défini par les coordonnées P_1, T_1 , on doit obtenir une courbe MNPQ située dans le cadran inférieur droit défini par les axes passant par le point M et parallèles aux axes de coordonnées P, T , si la pente de variation thermique de pression est faible. Lorsque le volume de l'enceinte croît, toutes les autres conditions restant les mêmes, la courbe MNPQ a tendance à s'aplatir en se déplaçant vers le haut, mais cet effet est partiellement compensé par l'augmentation de la vitesse de réaction du fait que l'écart de pression $P_0 - P$ décroît moins rapidement et que le système a le temps d'atteindre un domaine de température plus élevé. L'élévation de la température influe non seulement sur la vitesse de réaction mais aussi sur la valeur de la pente relative Δp dans l'expression de laquelle T intervient. Il en résulte que l'élargissement apparent du domaine de métastabilité reste toujours comparable à ce qu'il serait dans la méthode statique avec les volumes V_1 et V_2 , à condition que l'expérience en statique ait lieu dans le volume V_1 à la température T_1 , dans le volume V_2 à la température T_2 . En descente linéaire de température, on pourrait tenir exactement les mêmes raisonnements.

Pour une valeur donnée du volume, la précision de la mesure sera d'autant plus grande que l'on aura des angles le plus aigus possible entre les segments MN et NP d'une part et entre les segments MP et PQ d'autre part.

En montée linéaire de température, l'angle MNP tend vers un angle droit lorsque la vitesse de montée de température diminue

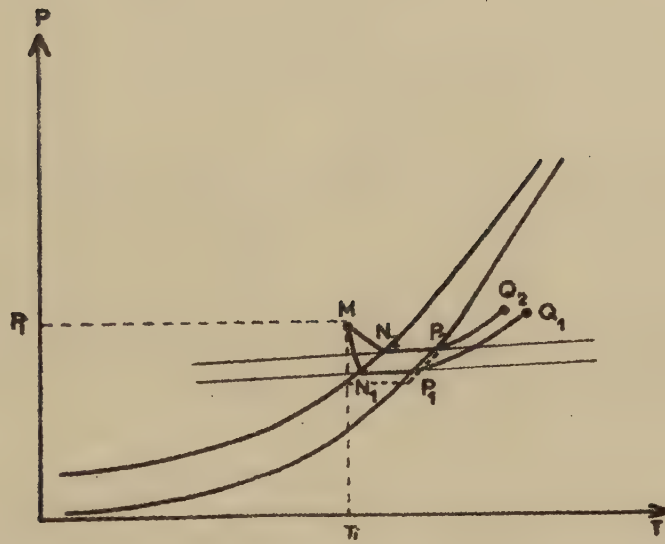


Fig. 14 : Allure des courbes $P = f(T)$ en fonction du volume de l'enceinte réactionnelle.

par rapport à la vitesse de réaction. En effet, la quantité $P_0 - P$ correspondant au parcours MN est négative à chaque température ; la pente relative :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{n RV}{T^2 \left(\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'} \right)^2} = \frac{I}{a} \frac{R}{\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'}}$$

En ce qui concerne l'angle NPQ, la quantité $P_0 - P$ correspondant au parcours PQ est positive à chaque température, mais, lorsque "a" diminue par rapport à la vitesse de réaction, la pente relative $\frac{dP}{dT} - \frac{P}{T}$ ne peut dépasser la valeur de la différence de pente entre la courbe limite supérieure du domaine de métastabilité (de pente en chaque point positive) et la courbe de compression thermique à volume constant à la même température. P tendrait en effet vers P_0 pour chaque température.

La courbe limite MNPQ dans les conditions les plus favorables serait donc celle qui est tracée en pointillé sur la figure I4. En descente de température, la courbe limite serait M'N'P'Q'. On ne doit donc pas s'attendre à trouver expérimentalement des angles MNP et NPQ égaux même si de part et d'autre de l'équilibre la vitesse de dissociation est peu différente de la vitesse de recombinaison. En revanche une forte inégalité dans ces vitesses doit se traduire par une déformation de la courbe MNPQ par rapport à ce tracé théorique.

ETUDE DE LA PENTE DE LA COURBE DE VARIATION THERMIQUE DE PRESSION A VOLUME CONSTANT.

Jusqu'à présent nous avons supposé que dans notre méthode en montée linéaire de température, la variation de pression due à la variation de température était faible, c'est-à-dire que la pente de la courbe de variation thermique de pression à volume constant était petite par rapport à la pente de la courbe expérimentale de variation de pression en fonction de la température. Nous étudierons maintenant les conditions pour lesquelles cette approximation se justifie.

Au point P, T la pente de la courbe de variation thermique de pression est :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{n RV}{T^2 \left(\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'} \right)^2} = \frac{PV}{T^2 \left(\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'} \right)} = \frac{P}{T + \left(\frac{T^2}{T'} \frac{V'}{V} \right)}$$

$\frac{dP}{dT}$ sera d'autant plus faible que la pression P sera plus petite, la température T élevée et le volume extérieur V' supérieur à V. Par exemple si V' = 2 V T = 600°K et T' = 293°K et P = 1/2 atmosphère :

$$\frac{dP}{dT} = 0,16 \cdot 10^{-3} \text{ atm/deg} \text{ soit encore } 0,12 \text{ mm de mercure/deg}$$

Si les conditions de pression, de température et si les valeurs de volumes V et V' ne permettent pas de considérer $\frac{dP}{dT}$ comme négligeable, on peut annuler dans tout le domaine de pression la pente des courbes de variation thermique de pression à volume constant en rendant la méthode différentielle, c'est-à-dire en mesurant la pression à partir d'un manomètre dont l'une des branches est reliée à la cellule contenant le système à étudier et l'autre branche à une cellule de référence conçue de telle sorte que les volumes V et V' les températures T et T' et la pression P soient les mêmes que pour la cellule de mesure, un produit inerte remplaçant le composé à étudier. La variation de pression du gaz due à la variation de température dT dans la cellule contenant l'échantillon sera compensée par une variation de pression sensiblement égale du même gaz soumis à la même variation de température dT dans la cellule de référence.

Dans ces conditions, la variation de pression mesurée à partir du manomètre différentiel est due uniquement à la variation dn du nombre de moles de la phase gazeuse. Les courbes de variation thermique de pression à volume constant sont des courbes de pente nulle. La pente au point (P, T) d'une courbe MNPQ (Fig. 10) dans le cas d'un montage différentiel sera :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{I}{a} \frac{R}{\frac{V}{T} + \frac{V'}{T}} \frac{dn}{dt}$$

$\frac{dn}{dt}$ est la vitesse de la réaction, lorsque cette vitesse s'annule

$\frac{dP}{dT} = 0$. Les points du segment NP sont les points de pente nulle de la courbe de variation de pression en fonction de la température.

En résumé, si le volume V' des parties de l'appareillage maintenues à la température ambiante T' est grand par rapport au volume V de l'enceinte réactionnelle à la température T de l'expérience et si le domaine de pression exploré est étroit, la pente de la courbe de variation thermique de pression à volume constant est faible, la méthode à une seule cellule sera appliquée.

C'est ce type de montage que nous avons utilisé pour l'étude des diagrammes d'équilibre des composés d'addition de BF_3 . Lorsque le volume V' est petit par rapport au volume V et le domaine de pression exploré important, la méthode à deux cellules (méthode différentielle) sera préférable. Dans l'étude de l'adsorption d'une phase gazeuse sur un solide, nous avons utilisé un montage de ce type.

ETUDE DES VARIATIONS DE COMPOSITION DE LA PHASE CONDENSEE .

Lorsque le système évolue de l'état initial P_i, T_i représenté par le point M (Fig. 10) vers l'état d'équilibre représenté par le point N, la phase condensée fixe Δn molécules gazeuses, nous nous proposons d'évaluer la variation de composition de la phase condensée qui en résulte.

En se référant à nos résultats expérimentaux, il apparaît que pour qu'un enregistrement soit facilement lisible, l'écart $\Delta p = P_i - P_0$ entre la pression initiale et la pression de vitesse nulle n'a pas besoin de dépasser 0,5 mm de mercure.

En effet, avec notre dispositif expérimental, 10 mm de mercure sont représentés par 50 mm sur l'enregistreur et les écarts ΔP sont représentés par 2,5 mm ce qui correspond bien à 0,5 mm de mercure. On constate également que l'annulation de ΔP se produit sur un faible intervalle de température, de l'ordre de 1°C . C'est pourquoi nous pouvons faire un raisonnement à température constante pour exprimer la variation Δn du nombre de moles de gaz correspondant à la variation ΔP de la pression dans une enceinte de volume V et V' :

$$\Delta P = \frac{R}{\frac{V}{T} + \frac{V'}{T}} \Delta n$$

Dans le cas des systèmes $A + \text{BF}_3 \rightleftharpoons \text{BF}_3$ la phase condensée est un mélange de $A \cdot \text{BF}_3$ fondu contenant A dissous. Appelons x la fraction molaire de A et $1 - x$ celle de $A \cdot \text{BF}_3$.

Si Δn moles de BF_3 sont fixées, il disparaît Δn moles de A , entraînant une diminution $-\Delta x = -\frac{\Delta n}{\Sigma n}$ de la fraction molaire de A et une augmentation :

$$+\Delta x = \frac{\Delta n}{\Sigma n} \text{ de la fraction molaire de } A \cdot \text{BF}_3$$

D'où $\Delta x = \left(\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'} \right) \frac{\Delta P}{R \sum n}$ pour un nombre de moles donné du mélange et une valeur de ΔP déterminée par les conditions expérimentales, la variation de la fraction molaire de A est proportionnelle au volume V de l'enceinte réactionnelle et au volume extérieur V', et inversement proportionnel à la température T de la réaction et à la température ambiante T'.

La variation relative de la fraction molaire ou du nombre de moles de A est :

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta n}{n_A} = \left(\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'} \right) \frac{\Delta P}{R n_A}$$

Soit un échantillon de départ d'une masse de I g dans lequel la fraction molaire de A est $x = 0,5$. En prenant une valeur de la masse moléculaire fictive égale à 200, nous aurons :

$$n_A = \frac{0,5}{200}$$

Si $V = 500 \text{ cm}^3$, $V' = 300 \text{ cm}^3$ et si $T = 600^\circ\text{K}$ et $T' = 293^\circ\text{K}$, avec $\Delta P = 0,5 \text{ mm}$ de mercure et $R = 82,057 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{degré} \cdot \text{mole}$, nous aurons :

$$\frac{\Delta x}{x} \approx \frac{5}{1000} \text{ soit } \Delta x \approx 2,5 \cdot 10^{-3}$$

Remarquons que dans les mêmes conditions de température si l'on augmente le volume V de l'enceinte réactionnelle, pour conserver la même incertitude relative sur la fraction molaire de l'un des constituants de la phase condensée il suffit d'augmenter la masse de l'échantillon.

Il ne faut pas oublier qu'il s'agit d'une simple amplitude de fluctuation de concentration étant donné que la diminution de la fraction molaire de A pendant le trajet MN est compensée par une égale dissociation de $\text{A} \cdot \text{BF}_3$ pendant le trajet PQ, (Fig. 10) de sorte qu'en moyenne la concentration reste constante, la hauteur de la dent de scie ne dépassant pas 1 % avec un échantillon de I g.

Il est intéressant pour fixer les idées de calculer la variation de masse Δm résultant de la fixation de Δn mole de BF_3 dans les conditions précédentes.

$$\text{On a : } \Delta n = \left(\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'} \right) \frac{\Delta P}{R} = 14,10^{-6} \text{ mole}$$

$$\text{Soit } \Delta m = 0,9 \text{ mg}$$

En résumé, la méthode que nous proposons pour l'étude des états d'équilibre d'un système formé par un gaz et une phase condensée à deux constituants permet de déterminer la pression d'équilibre en fonction de la température à masse de la phase condensée constante.

L'incertitude sur la valeur de la température d'équilibre à une pression donnée ou sur la valeur des températures délimitant le domaine de métastabilité est d'autant plus faible que :

1°) La vitesse de montée linéaire de température est petite par rapport à la vitesse de la réaction.

2°) Les volumes V de l'enceinte réactionnelle et V' des appareils de mesure de pression et des tubes qui les relient à l'enceinte réactionnelle sont faibles.

3°) La température T de l'expérience est plus élevée.

La variation de composition de l'échantillon au cours de la détermination d'un point d'équilibre est d'autant plus petit que :

1°) L'écart entre la pression de gaz créée dans l'enceinte réactionnelle et la pression d'équilibre à cette température est plus faible.

2°) La température T de l'expérience est plus élevée.

3°) Les volumes V et V' sont plus petits.

4°) La masse totale de l'échantillon est plus grande.

L'incertitude sur la pression est fixée par les performances des appareils de mesure de la pression.

En outre pour contrôler facilement en cours d'expérience que les variations de masse de l'échantillon autour d'un point d'équilibre se compensent, la pente de la courbe de variation thermique de pression du gaz en fonction de la température doit être aussi faible que possible. Cette condition est réalisée si le volume V' des parties de l'appareillage qui sont à la température ambiante T' est très supérieur au volume V de l'enceinte contenant l'échantillon à la température T variable ou si l'on opère avec un montage différentiel à deux cellules identiques, l'une contenant l'échantillon à étudier, l'autre un produit inerte de même volume.

La mise en oeuvre de cette méthode nécessite, d'autre part, que l'on trace les courbes de variation thermique de pression à volume constant et que l'on situe approximativement, par une expérience préliminaire, la courbe d'équilibre.

C - APPAREILLAGE

L'appareil que nous avons utilisé pour le tracé des courbes d'équilibre isostère se compose des parties suivantes (Fig. 15) :

- 1 - Un tube laboratoire.
- 2 - Une réserve de gaz et un appareil à vide.
- 3 - Un système de mesure et d'enregistrement des pressions.
- 4 - Un système de régulation et de programmation des températures.

I - Tube laboratoire :

Dans le domaine de température 150 - 500°C, le tube laboratoire est en acier inoxydable d'un modèle identique à celui que nous utilisons pour la préparation des produits d'addition (page 18). L'échantillon est placé dans une nacelle en platine.

Dans l'intervalle de température 0 - 150°C nous avons utilisé une cellule en verre pyrex.

2 - Réserve de gaz et appareil à vide :

Cet ensemble comprend un ballon R_I , d'une contenance de 6 litres, relié à un manomètre à mercure M_I . Un piège à air liquide P_I permet de condenser et de distiller le gaz avant son introduction dans la réserve R_I .

Un tube contenant P_2O_5 relie la bouteille de BF_3 comprimé au piège P_I . Un balayage par l'intermédiaire des robinets 1 et 2 permet d'éliminer toute trace d'air jusqu'au robinet 3.

Un vide de l'ordre de 10^{-3} mm de mercure est obtenu à l'aide d'une pompe à palettes à deux étages. Cet ensemble est protégé par deux pièges à air liquide P_2 .

Le tube laboratoire est relié à la réserve de gaz par les robinets 6 et 7. Le robinet 7, à voie capillaire, sert à introduire de petites quantités de gaz afin de créer les faibles augmentations de pression dont nous avons justifié la nécessité

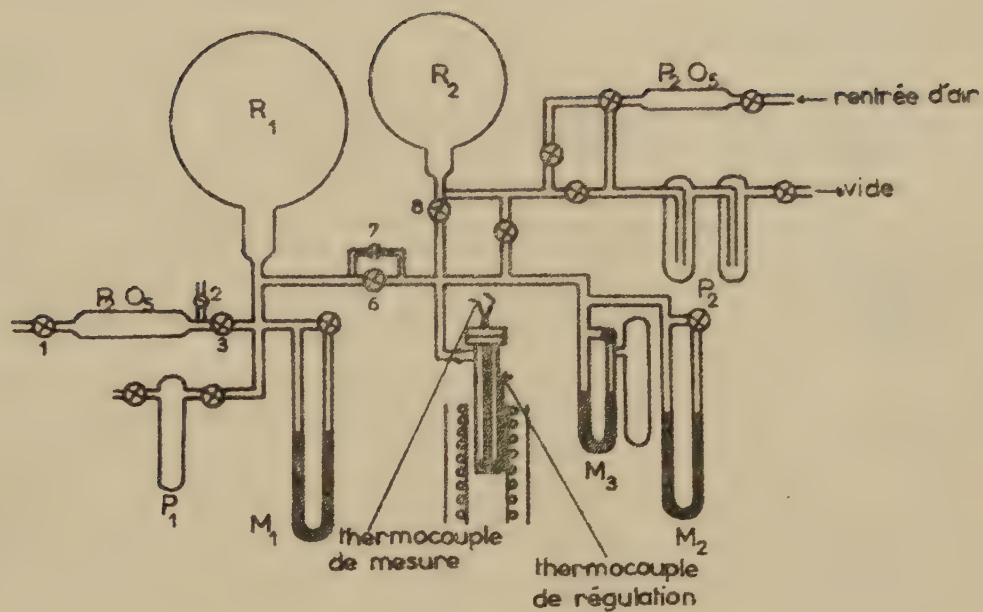


Fig. 15 : Appareil pour la détermination des pressions d'équilibre.

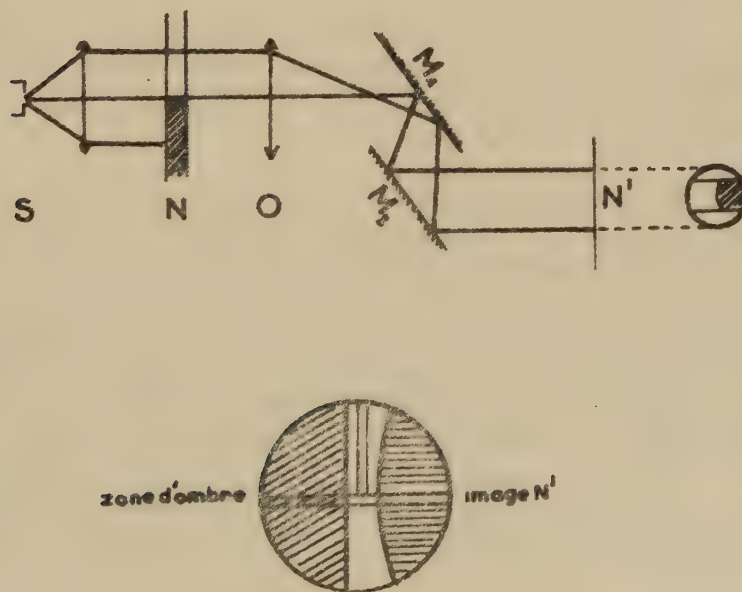


Fig. 16 : Schéma de l'appareil utilisé pour l'enregistrement des variations de pression.

dans l'exposé de notre méthode. De même une réserve à vide R_2 permet de réaliser de petites diminutions de pression, le robinet 8 est à voie capillaire.

3 - Enregistrement et mesure des pressions :

Le système de mesure de la pression comprend un manomètre absolu M_2 permettant de déterminer les pressions à 0,5 mm de mercure près. Les pressions inférieures à 30 mm de mercure sont déterminées à 2/10 de mm de mercure près au moyen du système d'enregistrement des variations de pressions que nous allons décrire.

Ce dispositif se compose d'un manomètre différentiel M_3 . L'image de l'une des branches du manomètre est obtenue au moyen d'un système optique qui comprend (Fig. 16) : une source lumineuse S et un condenseur forment sur la branche du manomètre une plage lumineuse d'environ 4 cm de hauteur. Un objectif O de 100 mm de distance focale donne une image N' de la colonne de mercure N. Deux miroirs plans M_1 et M_2 inclinés à 45° permettent de transformer l'image verticale en une image horizontale. Cette image est projetée sur la cellule différentielle d'un appareil à suiveur de spot. A l'aide d'un dispositif approprié une partie de la cellule est maintenue dans une zone d'ombre, l'image de la colonne de mercure forme une seconde zone d'ombre de sorte que les deux plages de la cellule différentielle sont éclairées de façon identique.

Lorsque la hauteur de mercure varie, la largeur de la zone lumineuse augmente ou diminue, le chariot portant la cellule se déplace alors dans un sens ou dans l'autre afin de rétablir l'égalité d'éclairement des deux plages.

Le grandissement de notre système est fonction de la longueur du bras optique : nous avons choisi une valeur telle qu'un déplacement de 1 centimètre de la colonne de mercure se traduise par un déplacement de 10 cm sur l'appareil enregistreur. Ce déplacement de 1 cm correspond à une variation de pression de 20 mm de mercure. Si nous admettons que sur l'enregistrement l'incertitude sur la distance de deux points est de $\pm 0,5$ mm l'incertitude sur la pression sera de l'ordre de $\pm 2/10$ de mm de mercure.

Enfin, le dispositif décrit permet l'enregistrement continu d'une variation de pression de l'ordre de 30 mm de mercure.

4 - Régulation et programmation de température :

Pour les températures comprises entre 200 et 500°C , le

chauffage de l'échantillon est assuré par un four électrique à résistance chauffante. Un régulateur potentiométrique à thyratrons alimenté par deux couples BTE - CTE commande par tout ou rien un relais à mercure placé en série dans le circuit de chauffage du four. A 300°C la température est ainsi maintenue constante à $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Les montées et descentes linéaires de température s'effectuent à puissance constante en entraînant par un moteur synchrone à deux sens de marche l'index potentiométrique du régulateur. Nous avons réalisé ainsi des variations de température de 8°C par heure. La température est mesurée à l'intérieur de l'échantillon de façon continue au moyen d'un thermocouple platine - platine rhodié et d'un enregistreur potentiométrique.

Dans le domaine de température 0°C - 100°C ; nous avons utilisé un thermostat avec pompe à circulation, la régulation de température du bain thermostatique est assurée par un thermomètre à contact, les variations linéaires de température sont réalisées de la même façon que dans le montage précédent en entraînant l'index du thermomètre à contact par un moteur synchrone.

D - RESULTATS EXPERIMENTAUX

COURBES ISOSTERES.

Les courbes isostères $P = f(T)$, P , étant la pression d'équilibre à la température T ont été déterminées à partir d'échantillons ayant fixé une quantité de BF_3 connue et maintenue constante.

Nous désignerons par x le nombre de moles de BF_3 fixées par mole du composé de départ. Dans le cas d'un équilibre :



le nombre de moles de la phase condensée reste constant, il est égal au nombre de moles du composé A pur. x et $1 - x$ représenteront donc respectivement les fractions molaires des composés A.BF_3 et A dans la phase liquide.

Pour les équilibres $\text{A.2BF}_{3_1} \rightleftharpoons \text{A.BF}_{3_1} + \text{BF}_3$ le nombre total de moles de la phase liquide $n_{\text{A.2BF}_3} + n_{\text{A.BF}_3}$ est égal au nombre de moles n_A du composé de départ A. Le nombre de moles de BF_3 fixées sera $n_{\text{A.BF}_3} + 2 n_{\text{A.2BF}_3}$ d'où :

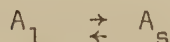
$$x = \frac{n_{\text{A.BF}_3} + 2 n_{\text{A.2BF}_3}}{n_A} = \frac{n_{\text{A.BF}_3} + 2 n_{\text{A.BF}_3}}{n_{\text{A.BF}_3} + n_{\text{A.2BF}_3}} =$$

$$1 + \frac{n_{\text{A.2BF}_3}}{n_{\text{A.BF}_3} + n_{\text{A.2BF}_3}}$$

Le terme $\frac{n_{\text{A.2BF}_3}}{n_{\text{A.BF}_3} + n_{\text{A.2BF}_3}}$ représente la fraction molaire du composé A.2BF_3 dans la phase liquide. En conséquence, les fractions

molaires des composés $A \cdot 2BF_3$ et $A \cdot BF_3$ dans la phase liquide auront respectivement pour valeur $x - 1$ et $2 - x$.

Si l'on envisage un système :



Le nombre de moles du produit A est égal à $n_{A \cdot BF_3} + n_{A_s} + n_{A_1}$

x sera donc la fraction molaire de $A \cdot BF_3$ dans la phase condensée en considérant cette phase condensée comme l'ensemble de la phase liquide et de la phase solide.

I - SYSTEME $M_2SO_4 / M_2SO_4 \cdot BF_3$.

A - CONDITIONS EXPERIMENTALES.

Un échantillon de composition donnée peut être préparé soit par combinaison directe du gaz sur le sel soit par décomposition du produit d'addition. Pour que la composition d'un échantillon soit aussi homogène que possible, sa préparation se fait de la façon suivante :

Le sel anhydre ou le composé d'addition, selon qu'il s'agit d'une réaction de formation ou de décomposition, est finement pulvérisé et ensuite placé sous atmosphère de BF_3 à pression et température constantes. Lorsque la réaction ne progresse plus que très lentement, l'expérience est interrompue ; l'échantillon qui est sous forme d'un solide plus ou moins compact est soumis à un broyage avant d'être replacé dans des conditions de température et de pression identiques à celles de l'expérience précédente. Lorsque la vitesse de la réaction est nulle, l'échantillon est à nouveau finement pulvérisé et c'est sur cette poudre, dont la composition peut être considérée comme homogène, que l'on effectue l'étude de la pression d'équilibre en fonction de la température. La composition du système est fixée par le choix de la température et de la pression de la réaction.

La masse de l'échantillon de sulfate a été fixée à 1 g. Cette valeur a été choisie d'une part pour que la variation de composition lors de la détermination d'un point d'équilibre soit né-

gligeable, d'autre part pour que le produit puisse être considéré comme homogène, aussi bien du point de vue température que composition.

Les échantillons que nous avons étudiés étaient, soit entièrement liquides, soit constitués d'une phase solide et d'une phase liquide, dans tout le domaine de température exploré.

Pour déterminer la nature du système : liquide ou liquide + solide, nous avons utilisé l'appareil optique décrit dans le paragraphe consacré aux processus réactionnels.

Nous avons d'autre part vérifié que la tension de vapeur du liquide était négligeable en maintenant l'échantillon à haute température pendant plusieurs jours et en observant qu'il ne se formait aucun dépôt de matière sur une zone froide créée à la sortie du four. Chaque étude $P = f(T)$ a été faite en montée et en descente linéaire de température.

B - RESULTATS.

I - Systèmes $K_2SO_4/K_2SO_4 \cdot BF_3$ et $K_2SO_4BF_3/K_2SO_4 \cdot 2BF_3$.

Dans un domaine de température compris entre 270 et 450°C, nous avons tracé une famille de courbes $P_{BF_3} = f(T)$ (Fig. I7) pour les valeurs de x allant de 0,06 à 1,35.

Pour les valeurs de x inférieures à 0,4, il existe deux phases condensées : une phase liquide et une phase solide. Pour les valeurs de x allant de 0,43 à 0,94, le système est formé de deux phases seulement : la phase gazeuse BF_3 et une phase liquide à deux constituants : $K_2SO_4BF_3$ liquide dans le domaine de température envisagé et K_2SO_4 dissous dans $K_2SO_4 \cdot BF_3$.

Pour x supérieur à 1, le système est toujours constitué de deux phases ; la phase liquide comportant $K_2SO_4BF_3$ et $K_2SO_4 \cdot 2BF_3$ et la phase gazeuse BF_3 . Comme nous l'avons vu dans le chapitre consacré aux préparations, $K_2SO_4 \cdot 2BF_3$ n'a jamais été isolé pur de sorte que sa température de fusion n'a pu être déterminée ; il ne nous est donc pas possible de savoir si le système est constitué d'un mélange de deux liquides $K_2SO_4BF_3$ et $K_2SO_4 \cdot 2BF_3$ ou d'un liquide $K_2SO_4BF_3$ et d'un solide $K_2SO_4 \cdot 2BF_3$ dissous dans ce liquide.

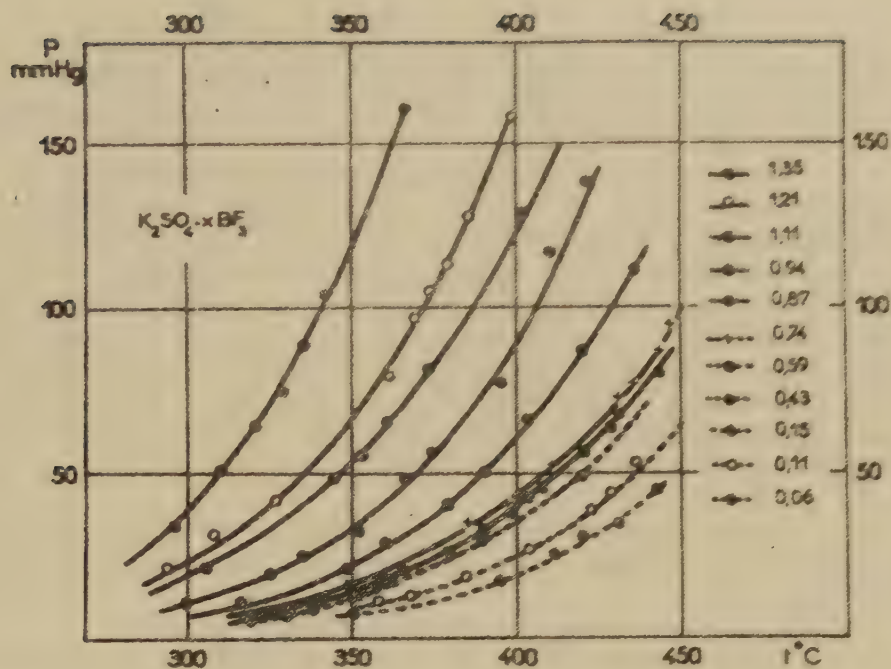


Fig. 17 : Courbes isostères $P = f(T)$ des composés d'addition de K_2SO_4 .

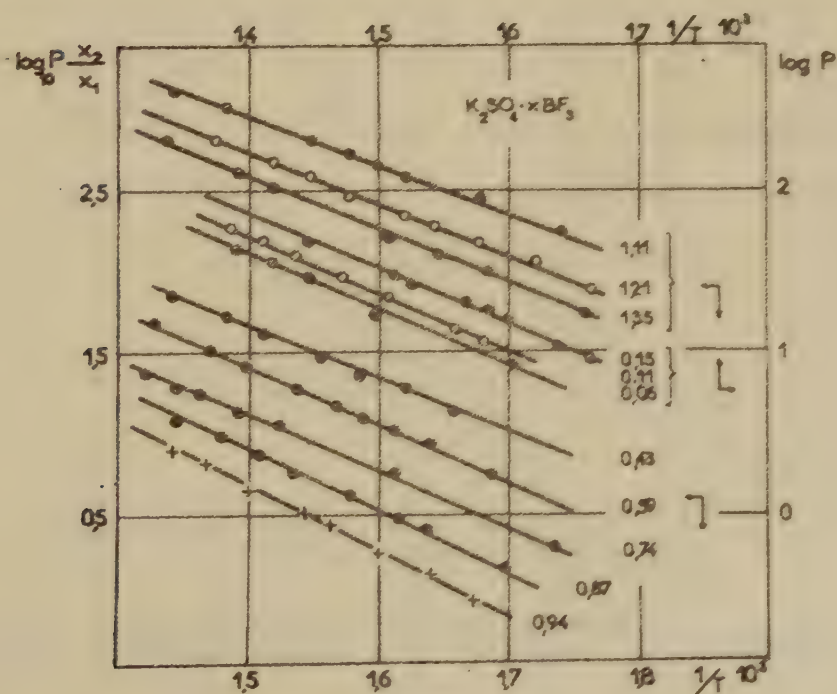


Fig. 18 : Transformées des courbes $P = f(T)$.

Il semble cependant beaucoup plus probable que le composé $K_2SO_4 \cdot 2BF_3$ ait un point de fusion inférieur à celui de $K_2SO_4 \cdot BF_3$ de sorte qu'il faudrait plutôt envisager la première hypothèse.

A la suite de l'étude du domaine de stabilité du système $K_2SO_4/K_2SO_4 \cdot BF_3$, il convient de remarquer que les courbes d'équilibre obtenues pour x compris entre 0,74 et 0,15 sont très voisines et que les courbes $P = f(T)$ obtenues pour des systèmes comprenant en plus de la phase liquide une phase solide K_2SO_4 , c'est-à-dire pour les valeurs de x comprises entre 0,06 et 0,15, sont nettement séparées (Fig. I7). Ce dernier résultat paraît en contradiction avec la règle des phases ; en effet, dans ce domaine, la variance du système est égale à 1 et l'on devrait obtenir une seule courbe $P = f(T)$ pour $0,06 < x < 0,15$.

Nous avons fait la même constatation pour d'autres systèmes et nous exposerons les hypothèses qui peuvent expliquer ce résultat.

Il est intéressant de constater que les isostères $P = f(T)$ se transforment dans le diagramme $\text{Log} \left[P \cdot \frac{x_2}{x_1} \right] = f(I/T)$ en des droites (Fig. I8), x_1 et x_2 désignant les fractions molaires de K_2SO_4 et $K_2SO_4 \cdot BF_3$ ou de $K_2SO_4 \cdot BF_3$ et $K_2SO_4 \cdot 2BF_3$ suivant les valeurs de x . Le rapport des fractions molaires $\frac{x_2}{x_1}$ est évidemment indépendant de T dans tout le domaine où il n'existe pas de phase solide en équilibre avec la phase liquide et le gaz.

L'équation de chacune de ces droites peut s'écrire sous la forme :

$$\text{Log} \left[P \cdot \frac{x_2}{x_1} \right] = - \frac{\Delta G_0}{RT} + \text{Log} \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$$

2 - Systèmes $Na_2SO_4/Na_2SO_4 \cdot BF_3$ et $Tl_2SO_4/Tl_2SO_4 \cdot BF_3$.

L'étude des pressions d'équilibre en fonction de la température a été effectuée entre 250 et 400°C dans le cas de Na_2SO_4 et entre 200 et 400°C dans celui de Tl_2SO_4 . Dans l'un et

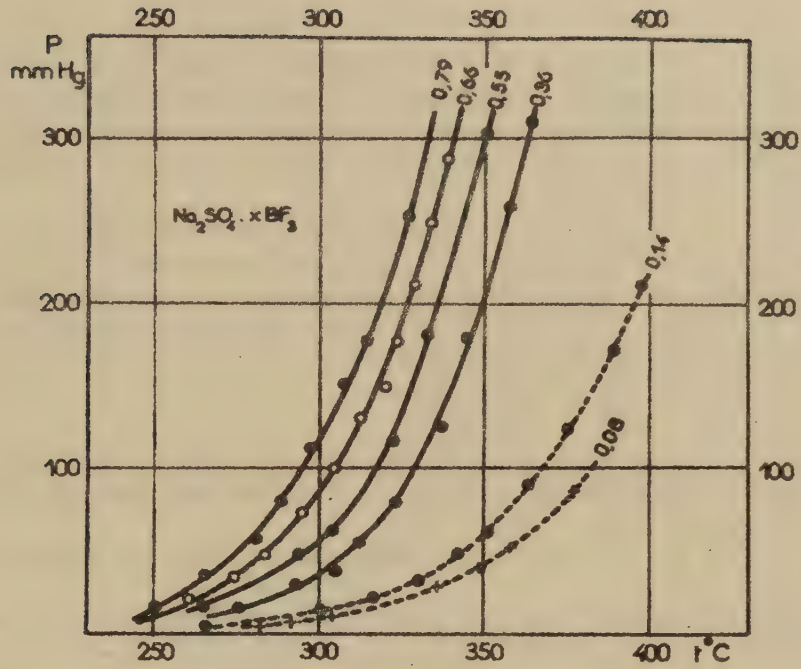


Fig. 19 : Système $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$. Courbes isostères $P = f(T)$

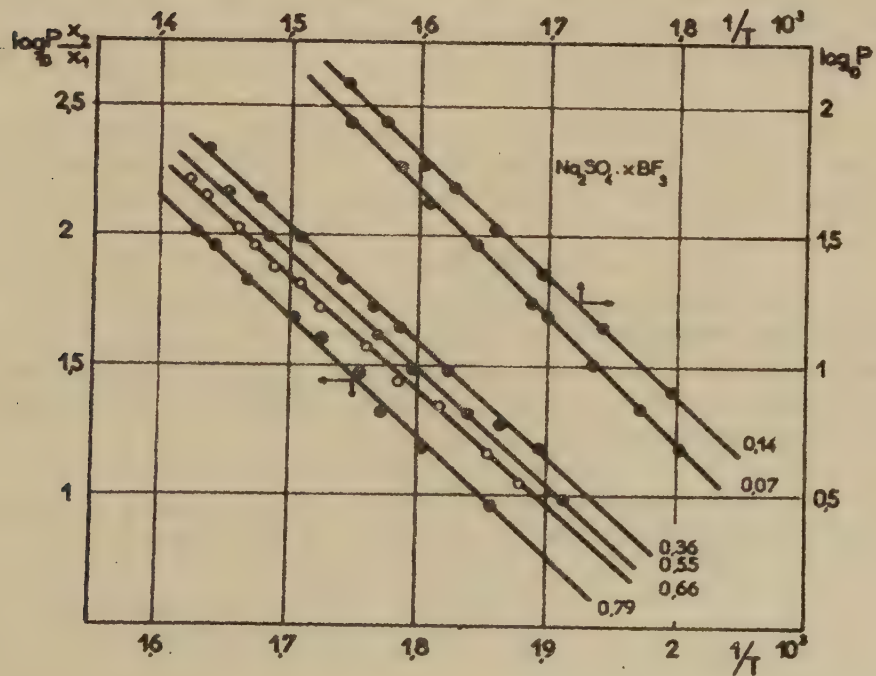


Fig. 20 : Système $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$. Transformées des courbes $P = f(T)$.

l'autre cas, le sulfate fixe au maximum 1 mole de BF_3 . Avec Na_2SO_4 la phase condensée est entièrement liquide pour toutes les valeurs de x supérieures à 0,36. Avec Tl_2SO_4 pour x compris entre 0,46 et 1 la phase condensée est uniquement constituée d'un liquide.

Si x prend les valeurs 0,14 et 0,08 pour $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$, 0,15 et 0,09 pour $\text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$ le système comprend en plus de la phase liquide une phase solide. Comme dans le cas précédent, les courbes $P = f(T)$ (Fig. 19 et 21) sont nettement séparées alors que la variance 1 du système devrait se traduire par une courbe unique pour des valeurs de x différentes.

Quelle que soit la valeur de x , les courbes isostères $P = f(T)$ se transforment encore en des droites dans le diagramme

$\log \left[P \cdot \frac{x_2}{x_1} \right] = f(I/T)$ pour les échantillons entièrement liquides et dans le diagramme $\log P = f\left(\frac{I}{T}\right)$ pour les échantillons comportant une phase solide (Fig. 20 et 22).

3 - Système $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3 / \text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{BF}_3$.

Nous avons étudié ce système pour des valeurs de x comprises entre 1,12 et 1,89, la température variant de 250 à 400°C. Dans ce domaine le système est formé d'une phase gazeuse BF_3 et d'une phase liquide constituée d'un mélange de $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$ et $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{BF}_3$.

Dans l'étude radiocristallographique, nous avons montré que c'était bien ce système qu'il fallait envisager et non pas un système constitué d'un mélange de Cs_2SO_4 et $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{BF}_3$.

Nous n'avons pas étudié le système $\text{Cs}_2\text{SO}_4 / \text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$. En effet, le domaine d'équilibre d'un tel mélange se situe à des températures supérieures à 450°C. La tension de vapeur du mélange, quoique faible, n'est plus négligeable, ce qui entraîne une perte de poids de l'échantillon et par suite, une variation incontrôlable de la composition du système.

Les courbes $P = f(T)$ sont transformées en droites, comme dans les exemples précédents, dans le diagramme :

$$\log \left[P \cdot \frac{x_2}{x_1} \right] = f(I/T). \text{ (Fig. 23 et 24).}$$

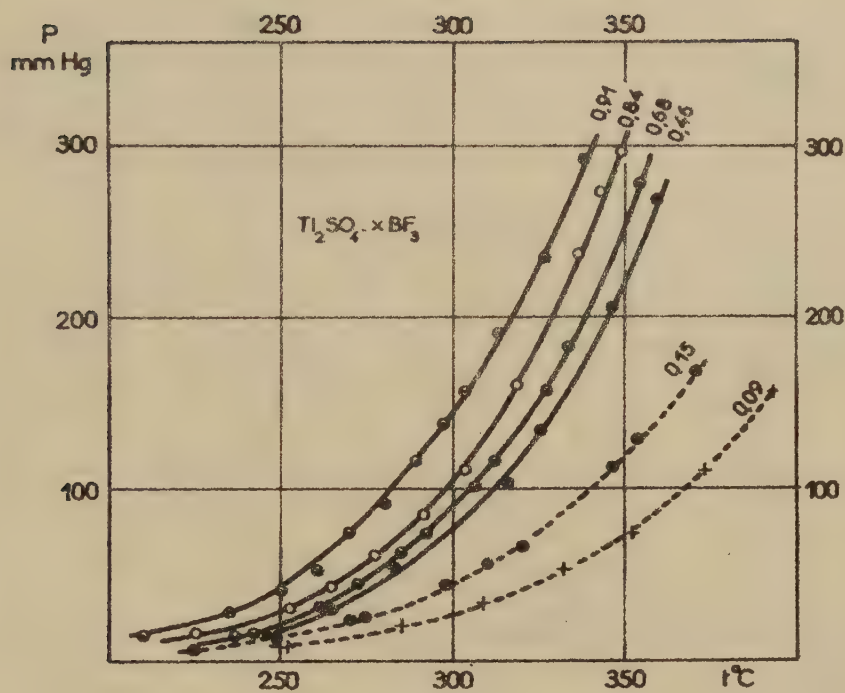


Fig. 21 : Système $\text{Tl}_2\text{SO}_4 / \text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$. Courbes isostères $P = f(T)$.

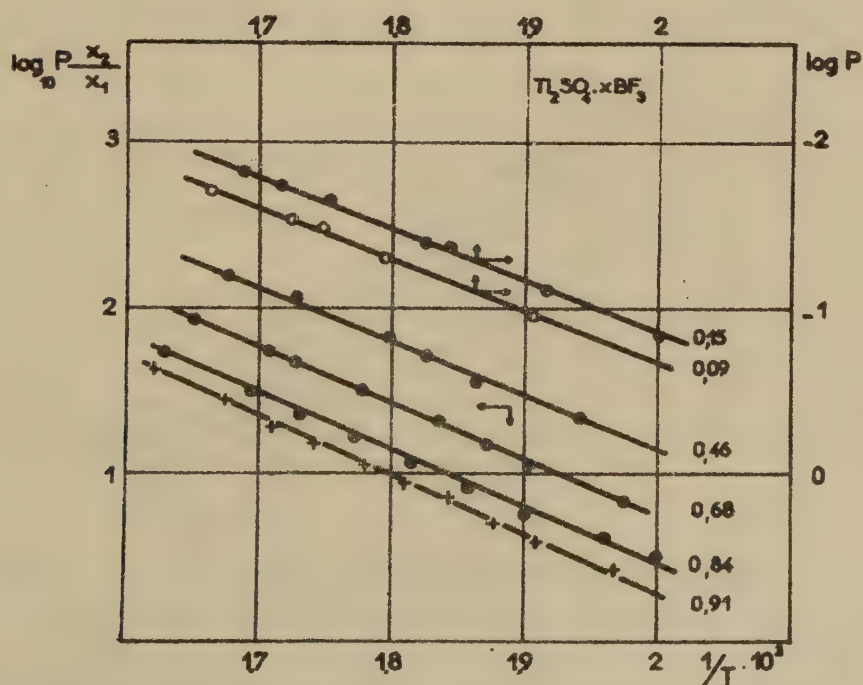


Fig. 22 : Système $\text{Tl}_2\text{SO}_4 / \text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$. Transformées des courbes $P = f(T)$.

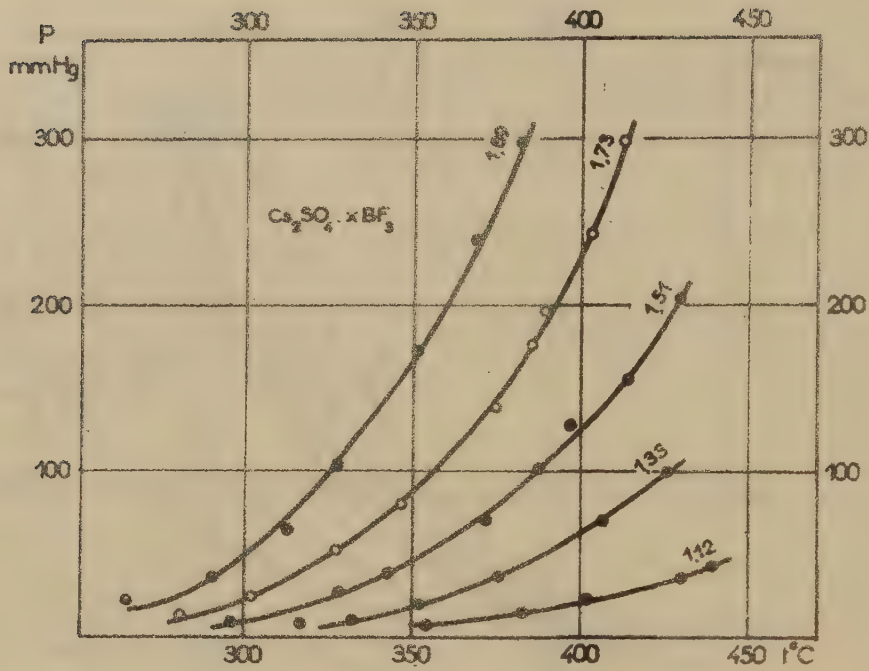


Fig. 23 : Système $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3 / \text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{BF}_3$. Courbes isostères $P = f(T)$.

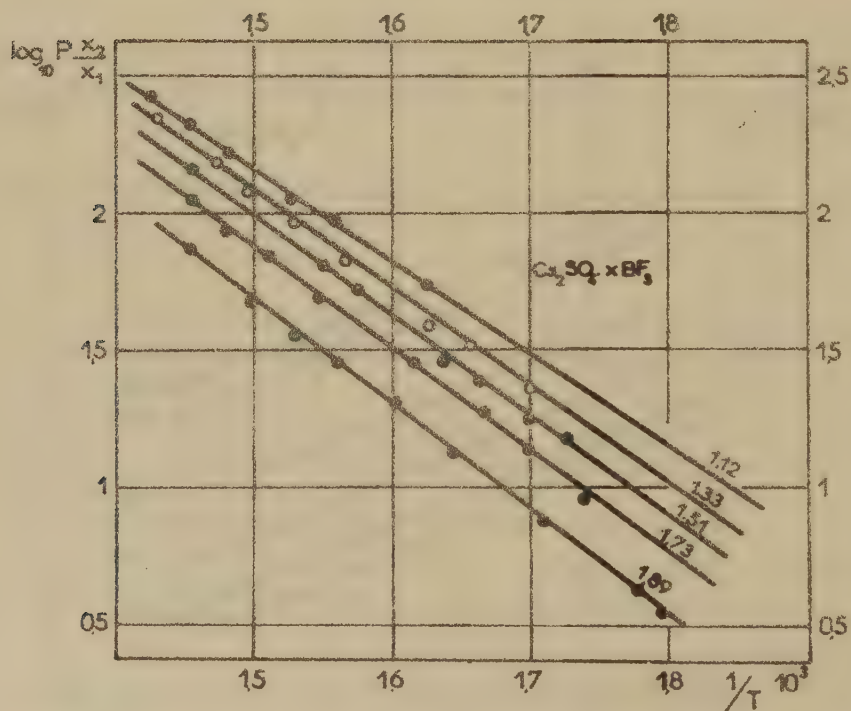


Fig. 24 : Système $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3 / \text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{BF}_3$. Transformées des courbes isostères dans le diagramme $\log_{10} \left[P \cdot \frac{x_2}{x_1} \right] = f(1/T)$.

Ce système diffère profondément du précédent, en effet quelle que soit la composition du système, les courbes $P = f(T)$ ont été tracées à partir d'échantillons liquides.

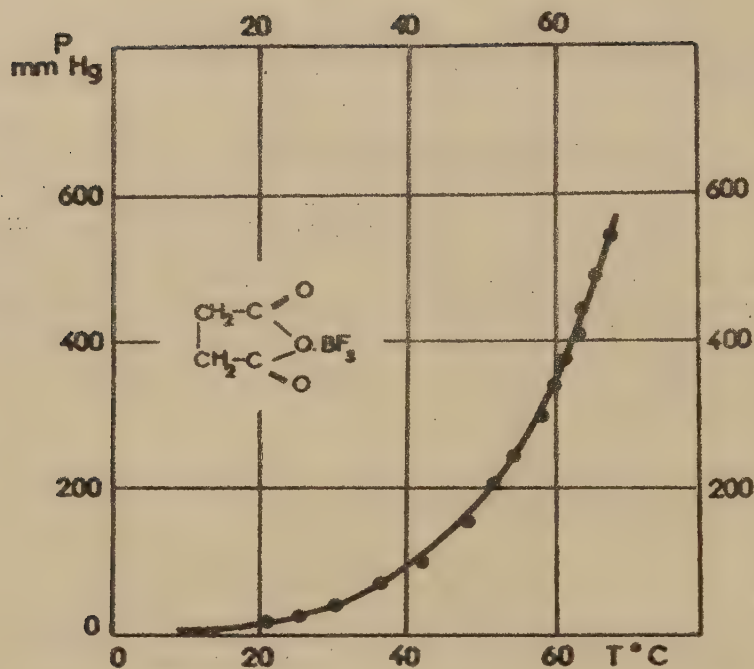


Fig. 25 : Système anhydride succinique/ BF_3 . Courbe d'équilibre $P = f(T)$.

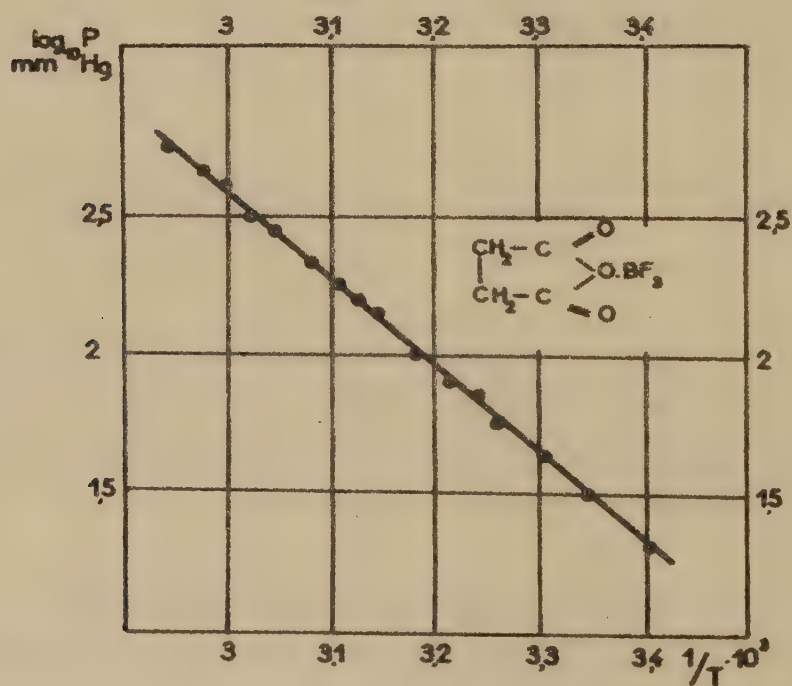


Fig. 26 : Système anhydride succinique/ BF_3 . Transformée de la courbe d'équilibre dans le diagramme $\log_{10} P = f(1/T)$.

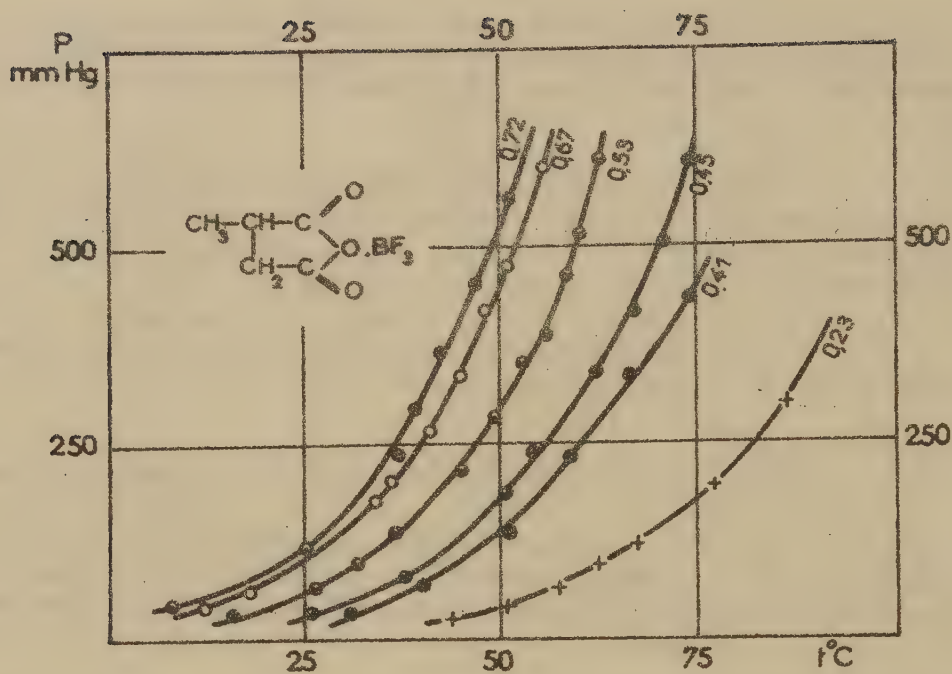


Fig. 27 : Système anhydride méthylsuccinique/ BF_3 . Courbes isostères $P=f(T)$.

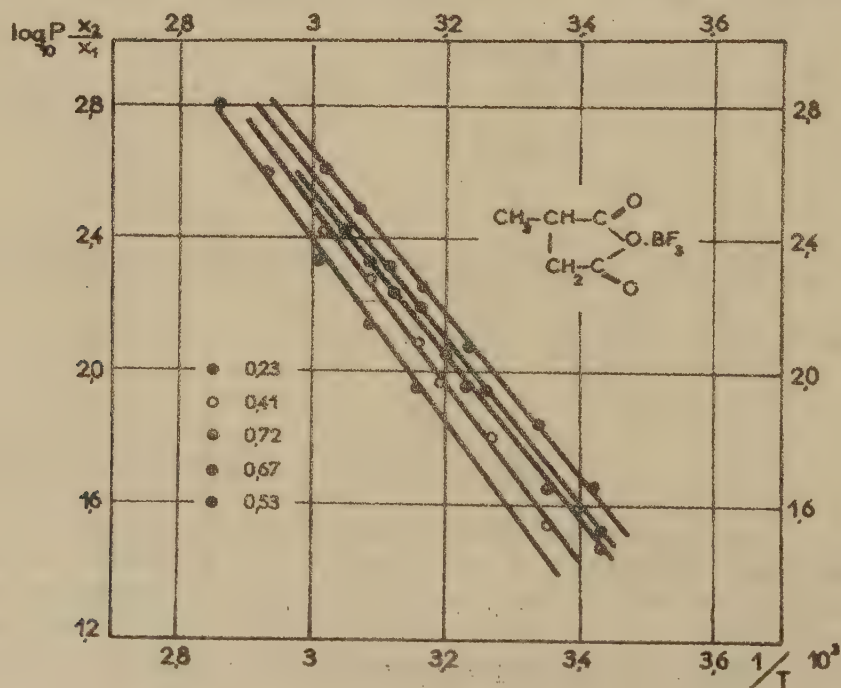
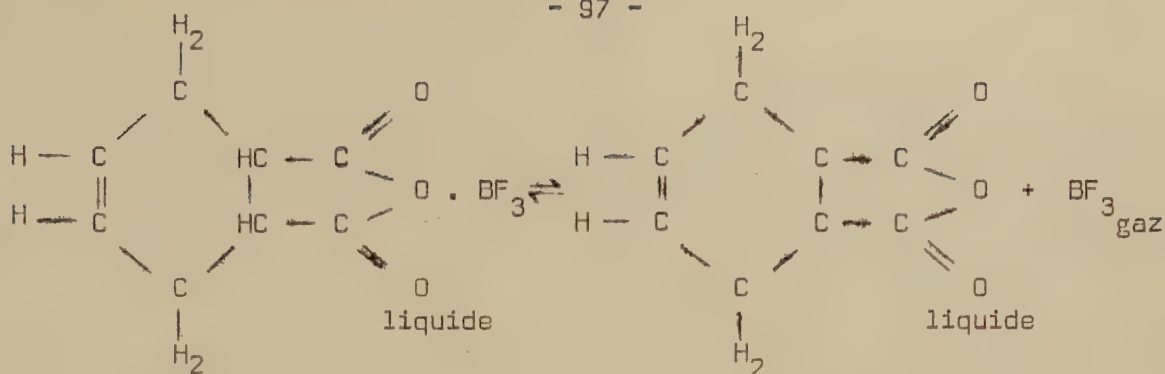
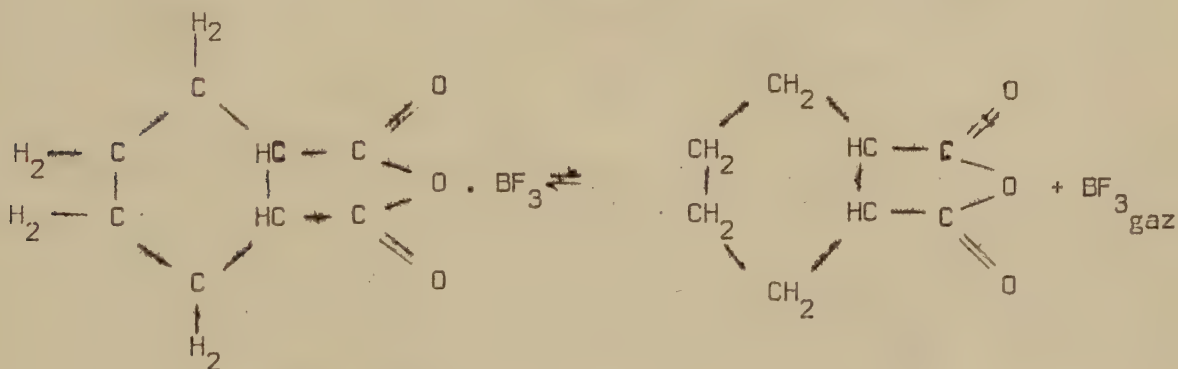


Fig. 28 : Système anhydride méthylsuccinique/ BF_3 . Courbes $\log_{10} \left[P \cdot \frac{x_2}{x_1} \right] = f(1/T)$.



Avec l'anhydride hexahydrophthalique, le système est plus complexe à définir pour chaque produit étudié :



Le point de fusion de l'anhydride pur est compris entre 30 et 32°C . Lorsque la fraction de BF_3 fixée est inférieure à $0,3$, les échantillons sont entièrement liquides au-delà de 30°C environ.

Pour les valeurs de x comprises entre $0,3$ et $0,8$ la phase condensée se compose d'une phase liquide et d'une phase solide dans un domaine de température allant de 0° à 30°C environ. Au-delà de 30°C la phase condensée est entièrement liquide.

Si x est supérieur à $0,9$ l'échantillon est entièrement solide pour des températures inférieures à 25°C environ ; une phase liquide apparaît à côté de la phase solide au-delà de 25°C .

De ce fait, les courbes $P = f(T)$ (Fig. 30) présentent un aspect différent de celles obtenues pour les systèmes étudiés précédemment.

Pour un échantillon contenant $0,92$ mole de BF_3 par mole d'anhydride, la courbe $P = f(T)$ est, jusqu'à la température de 18°C

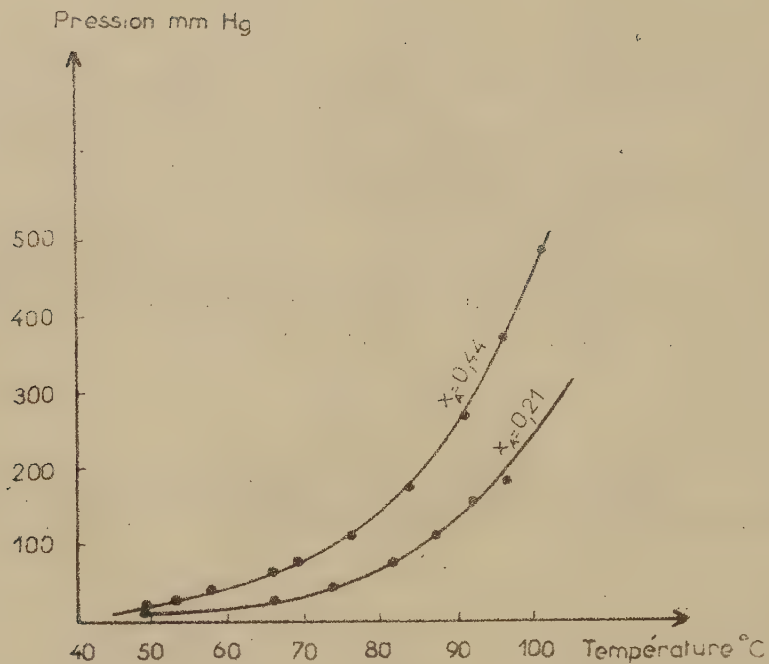


Fig. 29 : Système anhydride tétrahydrophthalique/BF₃. Courbes d'équilibre $P = f(T)$.

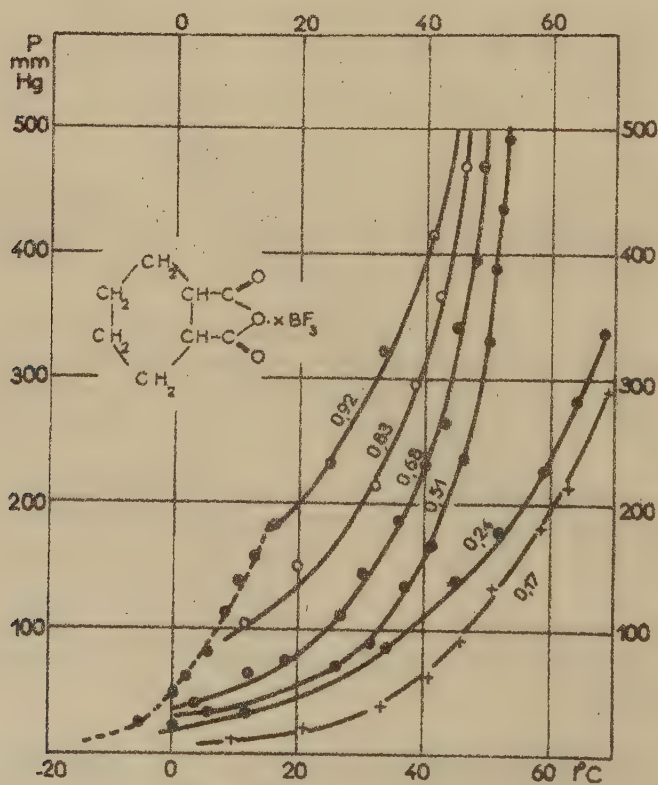


Fig. 30 : Système anhydride hexahydrophthalique/BF₃. Courbes isostères $P = f(T)$.

environ, représentée par un trait discontinu (Fig. 30) et au-delà de 18°C représentée par un trait plein. Des observations faites à la loupe binoculaire, il résulte que le premier tronçon de courbe correspond à la dissociation d'un échantillon solide. Le changement de pente de la courbe $P = f(T)$ pour $t = 18^\circ\text{C}$ peut s'expliquer par l'apparition d'une phase liquide à côté de la phase solide.

Pour $x = 0,83$ la courbe d'équilibre a un aspect identique, le changement de pente intervenant pour $T = 8^\circ\text{C}$ environ.

Si x est égal à 0,68 ou 0,51 le système est constitué dans le domaine de température $0 - 30^\circ\text{C}$ par trois phases : une phase solide, une phase liquide et une phase gazeuse. A une température plus élevée l'échantillon est entièrement liquide. Pour x compris entre 0,24 et 0,17 l'échantillon est aussi entièrement liquide si la température est supérieure à 30°C .

III - PRECISION DES MESURES.

Avec notre méthode, la détermination des coordonnées d'un point d'équilibre dans le domaine (P,T) se fait à partir d'une courbe MNPQ (Fig. 13), le segment NP est pratiquement rectiligne et parallèle à l'axe des températures, la pression P sera donc déterminée avec une grande précision. L'incertitude absolue sur la mesure de la pression est égale à 0,5 mm de mercure.

$$\Delta P = 0,5 \text{ mmHg}$$

En revanche, l'incertitude absolue sur la température, dépend de la précision avec laquelle on peut situer les points N et P délimitant le domaine de métastabilité. Nous avons vu précédemment que la différence de pente limite appréciable entre les segments de courbe MN et NP était égale à :

$$\frac{v}{a} \frac{R}{\left(\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'} \right)} = \Delta p$$

R , a , V , et T' étant fixés Δp est fonction du produit de la vitesse de réaction v et de la température T ; v et T varient dans le même sens. La détermination des points M et N sera donc d'autant plus précise que la température sera plus basse. Par contre, la longueur du segment NP est inversement proportionnelle à la vitesse v de la

réaction. Pour définir la température du point d'équilibre, nous avons convenu de prendre comme coordonnée de ce point celles qui correspondent au milieu du segment MN. Ce point est bien celui où la vitesse de la réaction est nulle. La température d'équilibre est alors déterminée à $\pm 1^\circ\text{C}$.

Nous avons vu dans l'exposé de la méthode que la variation Δx de la fraction molaire d'un des constituants était liée à la différence de pression $\Delta P = P_1 - P_0$ par la relation :

$$\Delta x = \frac{\Delta P}{R \sum n} \left(\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'} \right)$$

P_1 étant la pression créée dans l'enceinte réactionnelle et P_0 la pression d'équilibre à la même température.

Les réactions envisagées se faisant sans changement du nombre de molécule $\sum n = \frac{m}{M}$ m est la masse de l'échantillon pur et M sa masse moléculaire.

$$\Delta x = \frac{\Delta P}{R} \left(\frac{V}{T} + \frac{V'}{T'} \right) \frac{M}{m}$$

Si l'on impose $\Delta x = 0,01$, dans les conditions de notre montage $V = 84 \text{ cm}^3$ $V' = 210 \text{ cm}^3$ $T = 500^\circ\text{K}$ $m = 1 \text{ g}$ et une masse moléculaire fictive de 200

$$\Delta P = 3 \text{ mm de mercure}$$

Si l'on désire que la détermination d'un point d'équilibre ne provoque pas une variation de composition supérieure à 1 % la pression dans l'enceinte réactionnelle devra être telle que $P_1 - P_0$ soit inférieur à 3 mm de mercure. Ceci peut être facilement réalisé si, au moyen d'une expérience préliminaire dont nous avons indiqué la technique dans l'exposé de notre méthode, la courbe d'équilibre est déjà ébauchée.

En résumé, nous pouvons considérer que nos mesures sont entachées des incertitudes absolues suivantes :

$$\Delta P = \pm 0,5 \text{ mmHg}$$

$$\Delta T = \pm 1^\circ\text{C}$$

$$\Delta x = \pm 0,01$$

E - INTERPRETATION DES RESULTATS

COURBES ISOTHERMES

I - SYSTEMES LIQUIDE-GAZ.

Sous le terme système liquide-gaz, nous désignerons tous les systèmes dans lesquels il n'existe pas de phase solide soit que dans le domaine de température correspondant, les composés A et A.BF₃ soient tous deux liquides, soit que la fraction molaire du composé A dans le liquide A.BF₃ soit inférieure à sa limite de solubilité.

Dans le diagramme $\log \left[P \cdot \frac{x_2}{x_1} \right] = f(I/T)$ l'équation des courbes isostères est de la forme :

$$\log \left[P \cdot \frac{x_2}{x_1} \right] = - \frac{\Delta G_o}{RT} + \log \frac{y_1}{y_2}$$

Nous avons vu que si la solution est parfaite $\log \frac{y_1}{y_2} = 0$; quelle que soit la valeur de $\frac{x_2}{x_1}$ les courbes $P = f(T)$ se transforment en une droite unique d'équation :

$$\log \left[P \cdot \frac{x_2}{x_1} \right] = - \frac{\Delta H_o}{RT} + \frac{\Delta S_o}{R}$$

Nous n'avons jamais rencontré ce cas au cours de notre étude. L'hypothèse d'une solution parfaite ne peut être retenue pour aucun des systèmes que nous avons envisagés.

Si la solution est régulière $\log \frac{y_1}{y_2} = \frac{W_{I2}}{kT} (x_2 - x_1)$

$$\text{D'où } \log \left[P_{\text{BF}_3} \cdot \frac{x_2}{x_1} \right] = - \frac{\Delta H_o}{RT} + \frac{\Delta S_o}{R} + \frac{W_{I2}}{kT} (x_2 - x_1)$$

$k = \frac{R}{N}$; en prenant $W = N W_{I2}$ $R = 1,986 \text{ cal.deg}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$, les

logarithmes à base 10 et les pressions en millimètres de mercure, cette formule devient :

$$(I) \log_{10} \left[P \cdot \frac{x_2}{x_I} \right] = - \frac{I}{T} \left[\frac{\Delta H_{298}}{4,574} - \frac{W}{4,574} (x_2 - x_I) \right] + \frac{\Delta S_{298}^0}{4,574} + 2,88$$

Le terme 2,88 provient du fait que l'on considère les pressions mesurées en millimètre de mercure.

L'équation (I) est celle des courbes isostères dans le diagramme $\log_{10} \left[P \cdot \frac{x_2}{x_I} \right] = f(I/T)$. L'ordonnée à l'origine est égale à $\frac{\Delta S_{298}^0}{4,574} + 2,88$, elle est indépendante de la composition de l'échantillon et sa valeur, obtenue à partir des courbes expérimentales, permet de déterminer l'entropie normale de la réaction.

La pente $-\frac{\Delta H_{298}}{4,574} + \frac{W}{4,574} (x_2 - x_I)$ est fonction de l'échantillon étudié puisque le terme $(x_2 - x_I)$ intervient.

Afin de vérifier d'une part si nos résultats peuvent s'interpréter par l'hypothèse d'une solution régulière et de calculer d'autre part l'enthalpie normale de réaction, nous avons utilisé les courbes isothermes $P = f(x)$ et plus particulièrement leur transformée $\log \left[P \cdot \frac{x_2}{x_I} \right] = f(x_2 - x_I)$ dont l'équation est donnée par la relation :

$$(2) \log_{10} \left[P \cdot \frac{x_2}{x_I} \right] = \frac{W}{4,574} (x_2 - x_I) - \frac{\Delta H_{298}}{4,574 T} + \frac{\Delta S_{298}^0}{4,574} + 2,88$$

A température constante, si notre hypothèse de départ est valable, chaque isotherme se transforme en une droite de pente

$$\frac{W}{4,574} \text{ et d'ordonnée : } - \frac{\Delta H_{298}}{4,574 T} + \frac{\Delta S_{298}^0}{4,574 T} + 2,88$$

L'ensemble des résultats fournis par les courbes isostères et isothermes tirées de nos expériences permet de calculer ΔH_{298} , ΔH_{298}^0 et W .

Les courbes isothermes sont tracées à partir des courbes expérimentales $P = f(T)$. Avec les coordonnées $\log_{10} \left[P \cdot \frac{x_2}{x_I} \right]$ et $(x_2 - x_I)$ ces isothermes se transforment en des droites pour les systèmes contenant K_2SO_4 , Na_2SO_4 et Tl_2SO_4 . (Fig. 3I à 34).

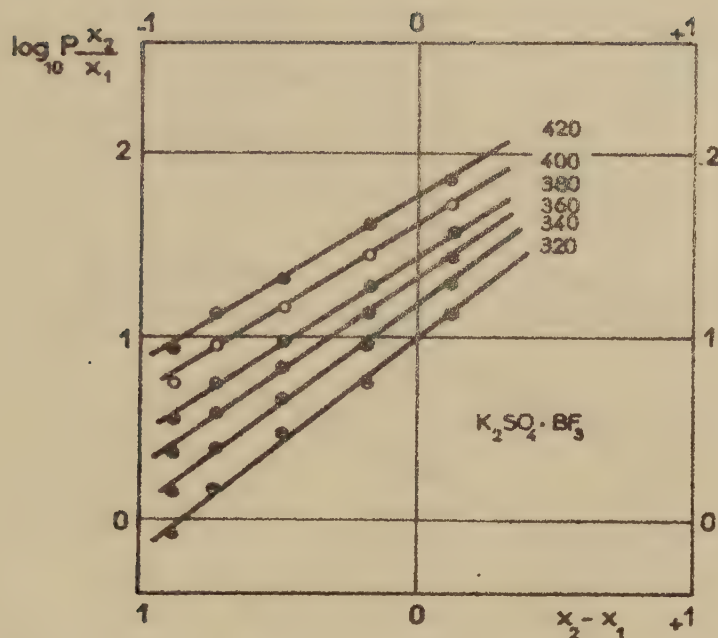


Fig. 31 : Système $K_2SO_4/K_2SO_4.BF_3$. Transformée des courbes isothermes dans le diagramme $\log_{10} \left[P \cdot \frac{x_2}{x_1} \right] = f(1/T)$.

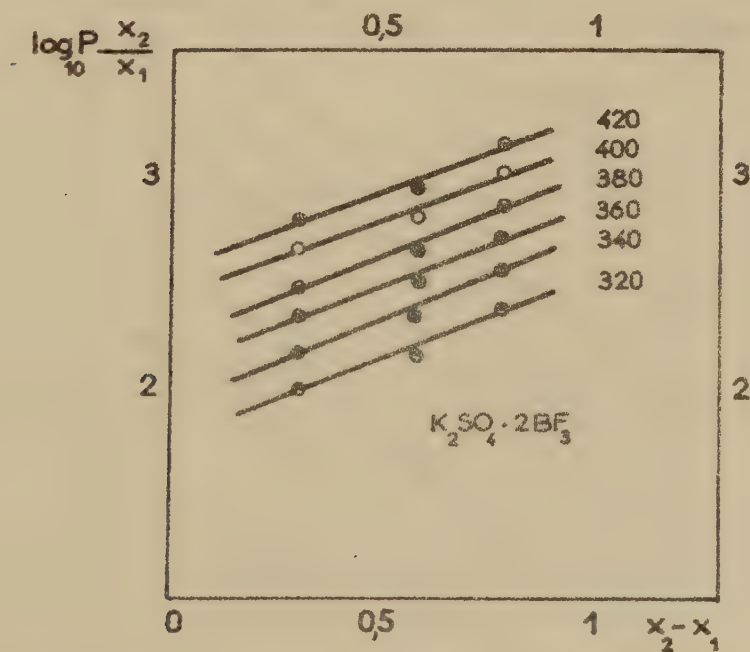


Fig. 32 : Système $K_2SO_4/K_2SO_4.2BF_3$. Transformées des courbes d'équilibre isotherme.

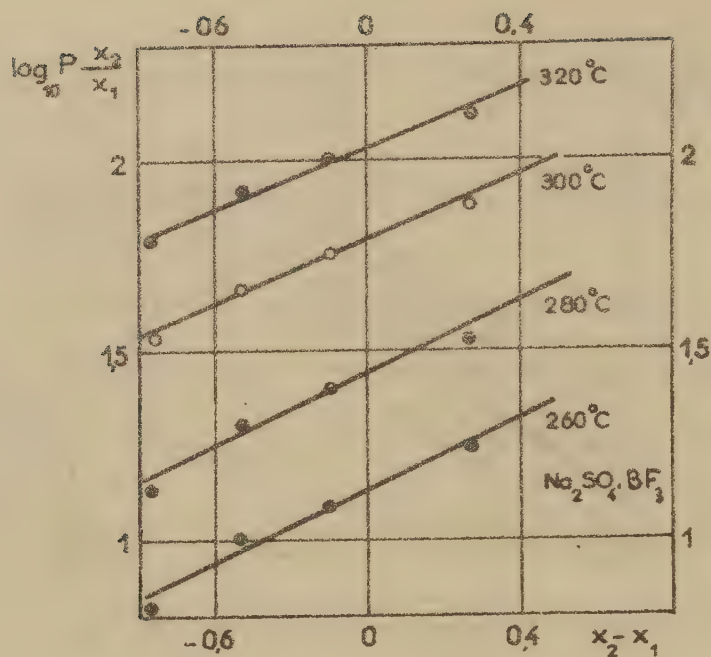


Fig. 33 : Système $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$. Transformées des courbes d'équilibre isotherme.

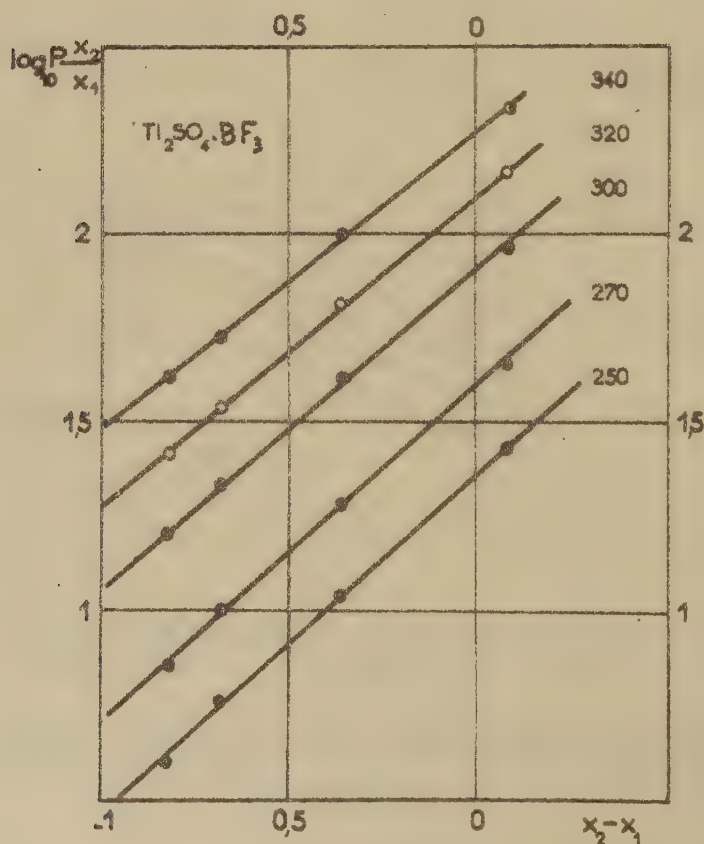


Fig. 34 : Système $\text{Ti}_2\text{SO}_4/\text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$. Transformées des courbes d'équilibre

I - Système $K_2SO_4/K_2SO_4BF_3$.

Entre 320 et 420°C pour des valeurs x comprises entre 0,43 et 0,94, les transformées des isothermes sont des droites (Fig. 3I) à partir desquelles nous avons calculé W et $-\frac{\Delta G_0}{4,574T}$. Les courbes isostériques (Fig. I8) permettent de calculer ΔS_{298}^0 . De ces deux familles de droites, nous tirons finalement W, ΔS_{298}^0 et ΔH_{298} .

Ces résultats sont résumés dans le tableau suivant :

x	0,94	0,87	0,74	0,59	0,43	valeur moyenne ΔS_{298}^0
ΔS_{298}^0 cal mole ⁻¹ degré ⁻¹	30,0	30,6	29,1	30,4	29,5	29,9 ± 1,0

t°C	320	340	360	380	400	420	valeur moyenne ΔH_{298}
W K cal mole ⁻¹	4,06	3,72	3,59	3,52	3,50	3,47	
ΔH_{298} K cal mole ⁻¹	15,02	15,01	15,09	15,2	15,14	15,08	15,06 ± 0,7

On voit donc que : ΔH_{298} et ΔS_{298}^0 sont indépendants de la composition du système. Par contre, W dépend de la température. Ce résultat peut paraître en contradiction avec le fait que les courbes isostères $\log_{10} \left[P \cdot \frac{x_2}{x_1} \right] = f(I/T)$ sont des droites, en effet, dans le terme représentant la pente, figure la valeur W . Mais dans le calcul d'erreur, nous verrons que les variations de W en fonction de T sont de l'ordre de grandeur de l'incertitude sur ΔH_{298} .

2 - Système $K_2SO_4BF_3/K_2SO_4 \cdot 2BF_3$.

Lorsque x est supérieur à I , comme dans le cas du système $K_2SO_4BF_3 - K_2SO_4 \cdot 2BF_3$, les résultats sont analogues. (Fig. I8 et 32).

t°C	320	340	360	380	400	420	valeur moyenne ΔH_{298}
W K.cal.mole ⁻¹	2,16	2,30	2,27	2,44	2,33	2,44	
ΔH_{298} K.cal.mole ⁻¹	15,8	16,0	15,8	16,0	15,9	16,9	16,0 ± 1
x	0,11		0,21		0,35		
ΔS_{298}^0 cal.degré ⁻¹ mole ⁻¹	34,6		34,7		34,5		34,6 ± 1,5

Il convient de remarquer que les valeurs de W sont beaucoup plus faibles que dans le cas du système précédent.

2 - Système $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$ et $\text{Tl}_2\text{SO}_4/\text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$.

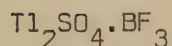
Les résultats relatifs à ces deux systèmes s'interprètent aussi correctement en représentant $\log \frac{y_1}{y_2}$ par une expression de la forme : $\frac{W}{kT} (x_2 - x_1)$ lorsque x est supérieur à 0,36 pour Na_2SO_4 et supérieur à 0,46 pour Tl_2SO_4 .

Les valeurs trouvées pour ΔH_{298} , ΔS_{298}^0 et W sont les suivantes :

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$

x	0,79	0,66	0,55	0,36	valeur moyenne ΔS_{298}^0
ΔS_{298}^0 cal.degré ⁻¹ mole ⁻¹	32,9	30,9	32	30,6	31,6 ± 2,0
t°C	260	280	300	320	valeur moyenne ΔH_{298}
W k.cal.mole ⁻¹	1,17	1,19	1,09	1,08	
ΔH_{298} k.cal.mole ⁻¹	21,1	21,1	20,9	21,02	21,0 ± 0,7

ΔS_{298}° ne varie pas systématiquement avec x. W est pratiquement indépendant de la température et, a une valeur beaucoup plus faible que dans les cas précédemment étudiés ; ΔH_{298} est indépendant de la composition du système.



x	0,91	0,84	0,68	0,46	valeur moyenne ΔS_{298}°
ΔS_{298}° cal.degré ⁻¹ mole ⁻¹	21,3	20,9	21,4	21,5	21,2 ± 1,5

t°C	250	270	300	320	340	valeur moyenne ΔH_{298}
W K;cal.mole ⁻¹	2,15	2,23	2,27	2,31	2,20	
ΔH_{298} K.cal.mole ⁻¹	14,76	14,7	14,7	14,6	14,72	14,7 ± 0,7

Les variations de W avec la température sont faibles et nous pouvons considérer W comme indépendant de (T). L'enthalpie et l'entropie normale de réaction sont constantes, quelle que soit la composition du système.

3 - Système $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3 / \text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{BF}_3$.

Pour ce système, les courbes isothermes $\log \left[\frac{x_2}{P \cdot x_1} \right] = f(x_2 - x_1)$ ne peuvent plus être considérées comme des droites dans tout le domaine de concentration étudié. Pour interpréter les résultats obtenus il faut pouvoir exprimer $\log \frac{y_1}{y_2}$ d'une manière différente.

Nous avons utilisé une équation du type MARGULES en négligeant seulement les termes au-delà de x_1^3 et x_2^3 .

$$\text{Dans ce cas, } \log \frac{y_1}{y_2} = (A - B) (x_2 - x_1)^2 + Bx_2^2 - Ax_1^2$$

soit en fonction de x_1 seul :

$$\log \frac{y_1}{y_2} = 3x_1^2 (A - B) + 2x_1 (B - 2A) + A$$

L'équation d'une isotherme sera de la forme :

$$\log \left[\frac{x_1}{P \cdot x_2} \right] = - \frac{\Delta H_{298}}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R} + 3x_1^2 (A - B) + 2x_1 (B - 2A) + A$$

Puisque $T = \text{cte}$, nous poserons :

$$\frac{\Delta H_{298}}{4,574 T} + \frac{\Delta S_{298}^0}{4,574} + \frac{A}{2,3} + 2,88 = C \quad \text{d'où :}$$

$$\log_{10} \left[P \cdot \frac{x_1}{x_2} \right] = 3x_1^2 (A' - B') + 2x_1 (B' - 2A') + C$$

$$A' = \frac{A}{2,3} \quad \text{et} \quad B' = \frac{B}{2,3}$$

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons porté $\log \left[P \cdot \frac{x_1}{x_2} \right]$ en fonction de x_1 (Fig. 35), l'équation de ces courbes est bien du type parabolique ; il est possible alors de calculer A, B et C. Connaissant ΔS_{298}^0 à partir des isostères expérimentales qui ont

justement pour ordonnée à l'origine $\frac{\Delta S_{298}^0}{4,574}$ nous pouvons calculer ΔH_{298} .

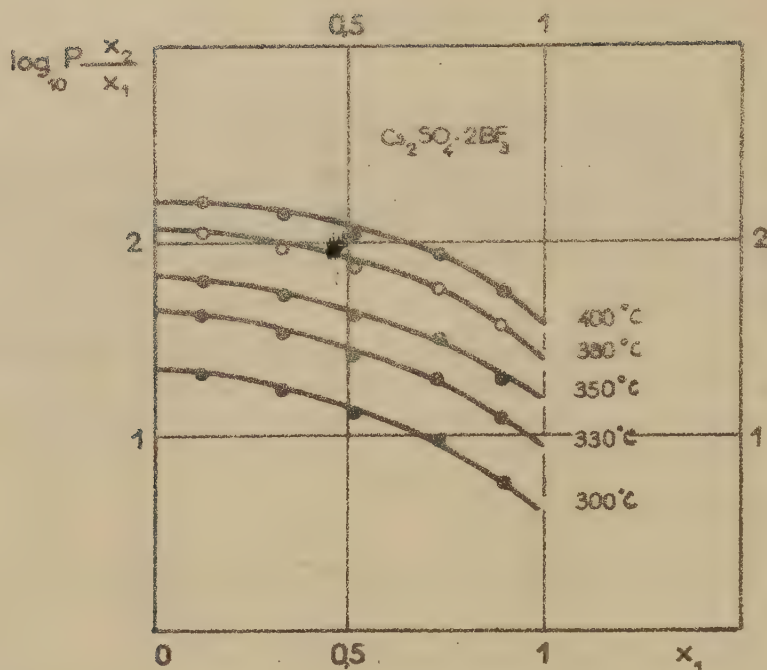


Fig. 35 : Système $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3 / \text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{BF}_3$. Transformées des courbes d'équilibre isotherme dans le diagramme $\log_{10} \left[P \cdot \frac{x_2}{x_1} \right] = f(x_1)$.

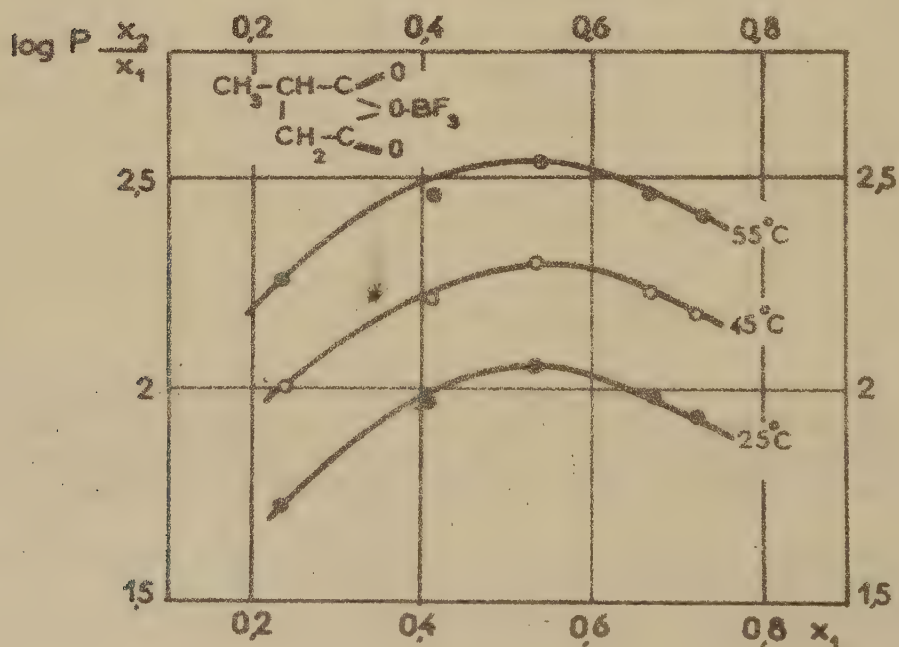


Fig. 36 : Système anhydride méthylsuccinique / BF_3 . Transformées des courbes d'équilibre isotherme dans le diagramme $\log_{10} \left[P \cdot \frac{x_2}{x_1} \right] = f(x_1)$.

x	0,89	0,73	0,51	0,33	0,12	valeur moyenne ΔS°_{298}
ΔS°_{298} cal.degré. ⁻¹ mole ⁻¹	20,3	20,5	21,2	20,4	19,9	20,4 ± 1,5
ΔH°_{298} K.cal.mole ⁻¹	16,45	16,49	16,44	16,51	16,46	16,4 ± 0,7
A'	0,26	0,25	0,23	0,24	0,21	
B'	0,50	0,49	0,45	0,44	0,43	

ΔS°_{298} et ΔH°_{298} sont indépendants de la composition du système. Les termes A et B sont de la forme : $\frac{W}{RT}$ et $\frac{W'}{RT}$ W et W' ayant les dimensions d'une énergie.

W est de l'ordre de 0,68 K.cal.mole⁻¹ et W' = 1,3 K.cal.mole⁻¹

4 - Anhydride méthylsuccinique - BF₃.

Les résultats relatifs à ce système s'interprètent de la même façon que pour Cs₂SO₄.2BF₃.

Les courbes isothermes $\log \left[P \cdot \frac{x_2}{x_1} \right]$ (Fig. 36) présentent une allure parabolique. A partir du calcul de leurs équations et des courbes isostères, il est possible de calculer l'entropie et l'enthalpie normale de réaction.

Résultats :

x	0,72	0,67	0,53	0,41	0,23	valeur moyenne ΔS_{298}^0
ΔS_{298}^0 cal.degré ⁻¹ .mole ⁻¹	36,0	32,2	32,5	33,9	35,2	33,9 ± 2,0
t°C	35°	45°	55°			valeur moyenne ΔH_{298}
ΔH_{298} K.cal.mole ⁻¹	12,07	12,02	12,09			12,0 ± 0,7
A'	- 0,77	- 0,65	- 0,67			
B'	0,45	0,45	0,48			

Les valeurs trouvées pour ΔS_{298}^0 et ΔH_{298} sont indépendantes de la composition de la phase solide.

II - SYSTEMES SOLIDE-GAZ.

1 - Système anhydride succinique-BF₃.

Le composé d'addition et l'anhydride de départ sont solides dans tout le domaine de température étudié. Le système est monovariant ; quelle que soit la composition de la phase solide,

la pression d'équilibre ne dépend que de la température. Dans le diagramme $\log P = f(1/T)$ (Fig. 25) l'équation de la courbe d'équilibre est de la forme :

$$\log_{10} P_{\text{atm}} = - \frac{\Delta H_{298}}{4,574 T} + \frac{\Delta S_{298}^0}{4,574}$$

D'où : $\Delta H_{298} = 14,0 \pm 1,0 \text{ K.cal.mole}^{-1}$

$$\Delta S_{298}^0 = 42 \pm 2,0 \text{ cal.mole}^{-1} \text{ degré}^{-1}$$

2 - Système anhydride hexahydrophthalique-BF₃.

Dans le domaine de température allant de - 20°C à + 17°C, le composé d'addition contenant 0,92 mole de BF₃ par mole d'anhydride est solide. Le système est monovariant. A partir de la courbe $\log P = f(1/T)$ nous avons déterminé :

$$\Delta S_{298}^0 = 48,6 \pm 2,0 \text{ cal.mole}^{-1} \text{ degré}^{-1}$$

$$\Delta H_{298} = 14,7 \pm 1,0 \text{ K.cal.mole}^{-1}$$

III - SYSTEME SOLIDE-LIQUIDE-GAZ.

Pour de tels systèmes, la variance est égale à 1. Or, pour tous les échantillons étudiés, à une température donnée, la pression d'équilibre est fonction de la quantité de BF₃ fixée.

D'autre part, nous avons fait la remarque suivante : si l'on considère un produit contenant x mole de BF₃ par mole de composé de départ, cet échantillon peut être préparé soit par synthèse directe, c'est-à-dire par action de BF₃ sur le composé pur, soit par décomposition d'un produit contenant un nombre de moles de BF₃ par mole de sel initial supérieur à x.

A la même température et pour la même valeur de x, nous avons mesuré la pression de dissociation d'échantillons préparés par addition et par décomposition. Si la phase condensée est entièrement liquide P_1 (addition) = P_2 (décomposition). Par contre, si l'échantillon comporte une phase solide et une phase liquide P_1 (addition) est supérieur à P_2 (décomposition). Il n'est pas possible de donner une valeur numérique à $\Delta P = P_1 - P_2$ cette mesure n'étant pas reproductible dans le temps.

Nous pouvons formuler l'hypothèse que dans le cas où la phase condensée est formée d'une phase solide et d'une phase liquide, la phase liquide n'est pas dans toute son étendue une solution saturée ; il existe un gradient de concentration entre la couche liquide au contact du solide et la couche liquide au contact du gaz faute d'une diffusion assez rapide, car on ne peut agiter. La valeur de ce gradient de concentration étant fonction de la composition de l'échantillon, le système se comporte alors comme s'il était encore divariant.

Il paraît logique de penser que c'est en préparant l'échantillon par décomposition que la phase liquide devrait se rapprocher le plus d'une solution saturée homogène. Nous avons donc préparé de cette façon les échantillons qui ont servi à la détermination des courbes d'équilibre.

CONCLUSIONS SUR L'INTERPRETATION DES RESULTATS :

Dans tous les cas où les systèmes sont divariants, les résultats relatifs aux équilibres isothermes et isostères peuvent s'interpréter correctement en considérant la phase liquide comme une solution régulière, un mélange simple ou une "solution réelle" dont les propriétés peuvent être décrites en conservant les termes du troisième ordre de l'équation de MARGULES.

L'allure des courbes isothermes $\text{Log} \left[P \frac{x_2}{x_1} \right] = f(x_2 - x_1)$ permet de faire la distinction entre solution régulière ou mélange simple et solution réelle. L'étude de la variation en fonction de la température du coefficient W du terme du second degré de l'équation de MARGULES permet de faire la distinction entre solution régulière et mélange simple.

La figure 37 représente la variation de W en fonction de la température. Pour les systèmes contenant $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{BF}_3$, $\text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$ et $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$, W est indépendant de la température : ce sont des solutions régulières. Avec $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$, W est fonction de T, le système peut être considéré comme un mélange simple.

Les mélanges contenant $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{BF}_3$ et le système anhydride méthylsuccinique- BF_3 sont des "solutions réelles".

En outre, à partir des isothermes et des isostères, il est possible de calculer l'enthalpie et l'entropie normale de la réaction ainsi que les coefficients de l'équation de MARGULES donnant $\log \gamma = f(x)$. Les valeurs de ΔH_{298} et ΔS_{298}^0 ont été réunies dans le tableau suivant :

	ΔS_{298}^0 cal.degré ⁻¹ .mole ⁻¹	ΔH_{298}^0 K.cal.mole ⁻¹
$K_2SO_4.BF_3$	29 ± 1,0	15,0 ± 0,7
$K_2SO_4.2BF_3$	34,6 ± 1,5	16,0 ± 1,0
$Na_2SO_4.BF_3$	31,6 ± 2,0	21,0 ± 0,7
$Tl_2SO_4.BF_3$	21,2 ± 1,5	14,7 ± 0,7
$Cs_2SO_4.2BF_3$	20,4 ± 1,5	16,4 ± 0,7
$(C_2H_2O)_2O.BF_3$ succinique	42,0 ± 2,0	14,0 ± 1,0
$(C_5H_6O)_2O.BF_3$ méthylsuccinique	33,9 ± 2,0	12,0 ± 0,7
$(C_8H_{10}O)_3.BF_3$ hexahydrophtalique	48,6 ± 2,0	14,7 ± 1,0

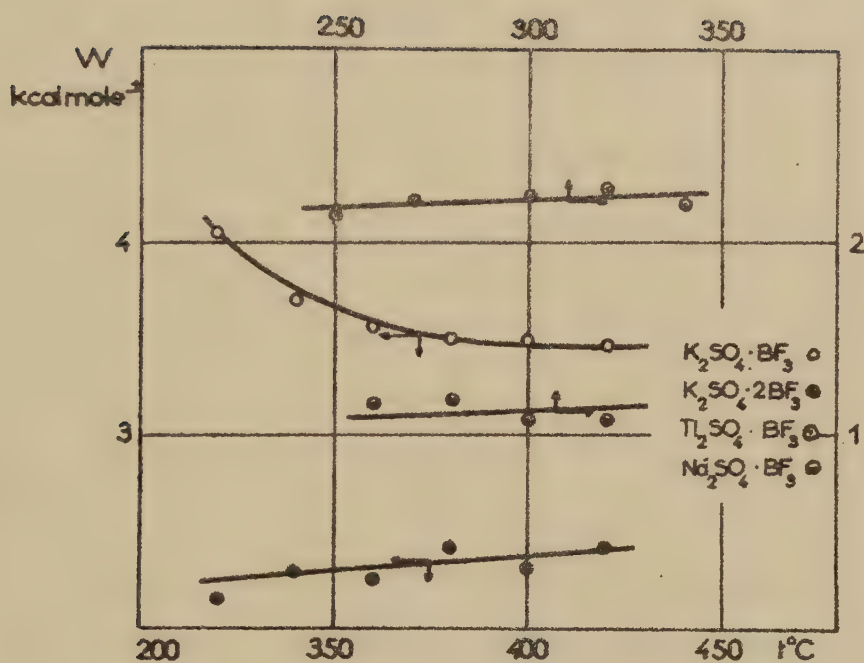


Fig. 37 : Variation de l'énergie W en fonction de la température.

PARTIE III

APPLICATION DE LA METHODE D'ETUDE DES SYSTEMES DIVARIANTS
A L'ETUDE DE L'ADSORPTION D'UN GAZ SUR UN SOLIDE

ADSORPTION DE CO₂ SUR L'OXYDE DE NICKEL NiO ET DE SO₂
SUR LE SULFURE DE NICKEL NiS₂

Nous avons appliqué notre méthode d'étude des équilibres dans les systèmes divariants à l'étude de l'adsorption des molécules d'une phase fluide à la surface d'un solide.

L'expérience confirme que le système constitué par la phase gazeuse et la phase solide recouverte par les molécules adsorbées se comporte comme un système divariant à condition que l'échange de molécules entre la phase gazeuse et la couche adsorbée soit réversible. L'état d'un tel système dépend de trois paramètres, le taux de recouvrement θ du solide par le gaz, la pression et la température.

Les courbes isostères $P = f(T)$ ($\theta = \text{constante}$), permettent de déterminer l'enthalpie ΔH d'adsorption.

En effet, suivant la formule de Gibbs :

$$\frac{d(\log P)}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H}{R} = \frac{q}{R}$$

q étant la chaleur d'absorption isostère.

I - TRACE DES ISOSTERES .

PRINCIPE :

Lors de l'adsorption d'un gaz sur un solide, les constituants sont : le solide, le gaz libre et le gaz adsorbé, lorsque le système est en équilibre la relation qui relie deux de ces constituants est :



La variance du système est $v = 2$. La pression d'équilibre est fonction de la température et du coefficient de recouvrement θ . Nous avons déterminé les courbes d'équilibre $P = f(T)$ à coefficient de recouvrement constant en utilisant la méthode décrite précédemment pour l'étude des états d'équilibre des composés d'addition de BF₃.

Considérons un point A(P₀, T₀) (Fig. 38) quelconque d'une isostère $P = f(T)$. A partir de ce point l'échantillon est soumis à une montée lente de température. L'équilibre se déplace dans le

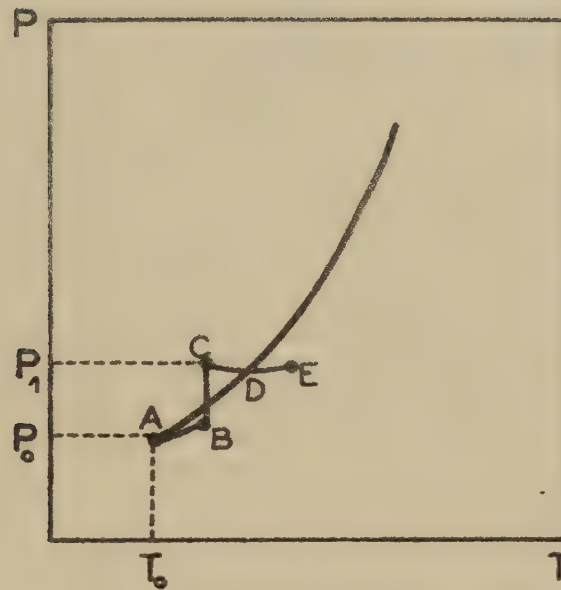


Fig. 38 : Variation de la pression en fonction de la température au voisinage d'une courbe d'équilibre isostère.

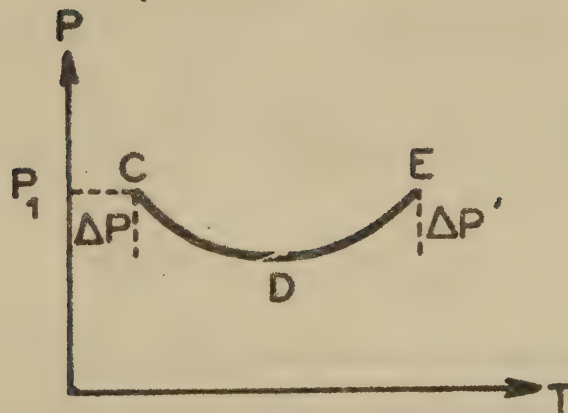


Fig. 39 : Variation de la pression en fonction de la température au voisinage d'un point d'équilibre.

sens de la désorption. Le segment AB représente la variation de pression en fonction de la température. Si au point B on établit dans l'enceinte réactionnelle une pression P_1 supérieure à la pression d'équilibre à cette température (point C), le système réagit dans un sens tel qu'il y ait adsorption. La température continuant à croître, le système évolue de l'état représenté par le point C vers l'état représenté par le point E en passant par un point d'équilibre D. La figure 39 représente la variation de pression en fonction de la température lors du trajet CDE. Nous avons utilisé pour cette étude, un montage différentiel à deux cellules; nous avons vu (page 75), que dans ces conditions, si le système passe par un état d'équilibre (P, T) en ce point, la pente de la courbe CDE de variation de pression en fonction de la température sera nulle. Les coordonnées du point D (point de pente nulle) déterminent la pression et la température d'équilibre. Si en E on introduit une nouvelle quantité de gaz de sorte que la pression soit supérieure à la pression d'équilibre à cette température, le processus décrit précédemment se renouvelle et l'on peut ainsi déterminer la courbe d'équilibre $P = f(T)$. Si les quantités de gaz ϵ et ϵ' adsorbées et désorbées correspondent aux variations de pression ΔP et $\Delta P'$ (Fig. 39) sont égales et si la masse totale de l'échantillon et le volume de l'enceinte réactionnelle sont choisis de telle façon que ϵ soit négligeable devant la masse m de gaz adsorbé au point $P_0 T_0$, la détermination de la courbe $P = f(T)$ se fera sans variation du taux de recouvrement θ .

II - TRACE DES ISOTHERMES.

La valeur θ du coefficient de recouvrement au point $P_0 T_0$ (Fig. 38) est déterminée à partir de l'isotherme $V = f(P)$. V est le volume adsorbé et P la pression d'équilibre à la température

T_0 . $\theta = \frac{V}{V_m}$ où V_m est le volume de la couche monomoléculaire calculé à partir des valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite.

$$\frac{P}{V (P'_0 - P)} = f\left(\frac{P}{P'_0}\right)$$

P'_0 est la tension de vapeur saturante du gaz à la température T_0 .

Pour le tracé des isothermes, nous avons utilisé le même appareillage que pour la détermination des isostères. A température constante T_0 on établit dans l'enceinte réactionnelle une pression P_1 , lorsque le système a atteint un état d'équilibre la

pression restante P est prise pour pression d'équilibre à la température T_0 . Si le volume de l'enceinte réactionnelle est connu, la différence $P_i - P$ permet de déterminer le volume adsorbé V .

Afin de connaître la précision que peut fournir ce montage pour le tracé des isothermes, nous avons mesuré la surface d'un échantillon d'oxyde de nickel NiO . Cette détermination a été faite d'une part avec un appareil B.E.T. classique par adsorption d'azote à -196°C , d'autre part avec notre appareil par adsorption de CO_2 à -78°C . Les valeurs obtenues sont respectivement $35 \text{ m}^2/\text{g}$ et $33 \text{ m}^2/\text{g}$. Ce dernier chiffre étant une valeur moyenne obtenue à partir de plusieurs mesures. L'erreur relative sur la mesure faite avec l'appareil B.E.T. étant de l'ordre de 10 % nous pouvons considérer le résultat fourni par notre montage comme satisfaisant.

III - APPAREILLAGE (Fig. 40).

I - Le système de mesure comprend :

- La cellule C_1 (Fig. 4I) : Deux ajutages permettent d'une part d'introduire un thermocouple pour déterminer la température à l'intérieur de l'échantillon, d'autre part, de relier la cellule à un appareil annexe servant à la préparation du produit. La cellule est reliée aux appareils de mesure par un tube capillaire et un robinet de faible voie.

- Manomètres : Un manomètre différentiel M_1 . L'une des branches est reliée à la cellule de mesure C_1 , l'autre à une seconde cellule C_2 de volume identique à celui de la première et contenant un produit inerte de très faible surface relative (billes de verre). Un manomètre de zéro M_2 permet d'opérer à volume constant dans l'enceinte d'adsorption. Un manomètre absolu M_3 pour la lecture des pressions d'équilibre.

2 - Systèmes annexes :

Ils sont constitués :

- d'un ballon servant de réserve de gaz R_1 ,
- d'une pompe à palettes à deux étages et d'un piège à air liquide P_1 permettant d'obtenir un vide de l'ordre de 10^{-3} mm de mercure,

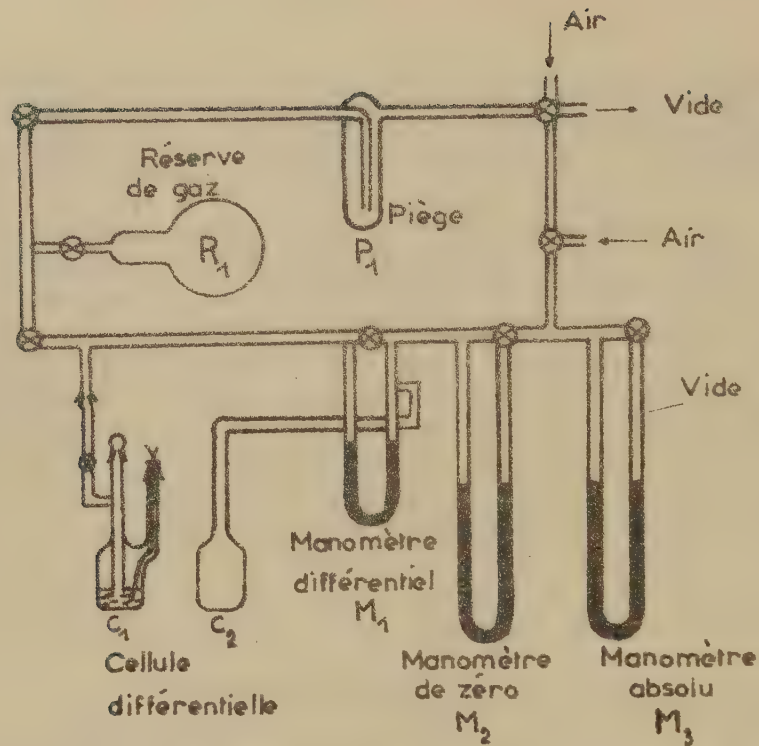


Fig. 40 : Appareil pour la détermination des isothermes et des isostères d'adsorption.

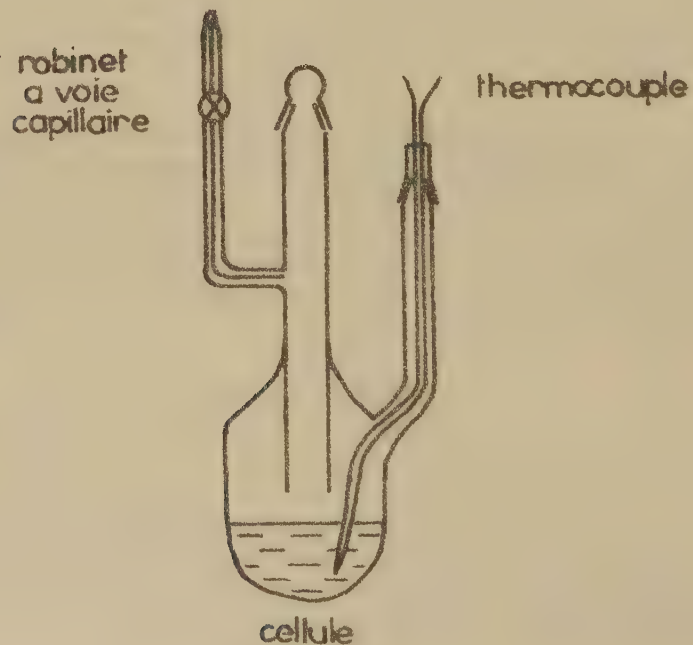


Fig. 41 : Schéma de la cellule contenant l'échantillon à étudier.

- d'un dispositif d'enregistrement des variations du niveau du mercure dans l'une des branches du manomètre différentiel. Cet appareil est identique à celui que nous avons décrit précédemment (page 82).

3 - Mise en température de l'échantillon :

L'intervalle de température exploré va de -196°C à $+200^{\circ}\text{C}$. De -196°C à -20°C l'ensemble des deux cellules est placé dans un cylindre creux rempli de limaille de fer assurant une bonne conduction thermique. Ce cylindre est maintenu soit au-dessus d'une cuve contenant de l'azote liquide pour les températures allant de -196°C à -78°C soit dans un mélange acétone-neige carbonique pour les températures comprises entre -78°C et $+20^{\circ}\text{C}$.

Ce dispositif permet d'opérer soit à température constante soit en montée de température en laissant le bain se réchauffer lentement.

De 20°C à 80°C , nous avons utilisé un ultra-thermostat à circulation de liquide. La régulation de température est assurée par un système comprenant un thermomètre à contact commandant à l'aide d'un relai à thyatron, des résistances chauffantes. Les montées de température sont réalisées en entraînant l'index d'un thermomètre à contact par un moteur synchrone.

Dans le domaine de température allant de 80 à 200°C , nous disposons d'un four et d'une régulation à thyatron assurant une précision de $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$. Les montées linéaires de température ont été obtenues en entraînant l'index du potentiomètre du régulateur par un moteur synchrone. La vitesse de montée linéaire de la température est de $8^{\circ}\text{C}/\text{heure}$. La température est mesurée d'une part au sein de l'échantillon et d'autre part à l'extérieur de la cellule. L'écart de température entre l'échantillon et la paroi extérieure de la cellule est toujours inférieur à $0,5^{\circ}\text{C}$.

4 - Détermination des volumes :

Pour le tracé des isothermes, le principe mis en oeuvre est celui-même de la méthode B.E.T. Nous enfermons une certaine masse de gaz dans un volume v_1 déterminé, le gaz est ensuite détendu dans la cellule de mesure.

Le volume de la cellule est établi à l'aide d'un appareil B.E.T. classique, dans ce volume est ensuite introduit une masse

d'hélium que l'on calcule connaissant sa pression et sa température. L'hélium est détendu dans le volume v_i qui est ainsi déterminé à partir des mesures de pression.

IV - RESULTATS.

ETUDE DU SYSTEME NiO-CO₂.

Comme de nombreuses publications concernant l'adsorption du gaz carbonique sur l'oxyde de nickel, donnent les chaleurs d'adsorption isostère q , nous avons pensé qu'il serait utile de choisir un tel système pour vérifier la valeur de notre méthode en comparant nos résultats avec ceux qui ont été obtenus par d'autres méthodes.

Au moyen d'isostères obtenus à partir d'isothermes, D. RUDHAM et STONE (84) indiquent une valeur de 28 ± 1 Kcal.mole⁻¹ pour des recouvrements très faibles. Par une méthode microcalorimétrique à 25°C, P.C. GRAVELLE et S.J. TEICHNER (85) donnent pour un recouvrement nul 31 Kcal.mole⁻¹ et pour un recouvrement de 0,5 : 15 Kcal.mole⁻¹.

Nous avons tracé les isostères $P = f(T)$ dans un domaine de température allant de - 78°C à + 90°C. Les transformées $\log_{10} P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ permettent de calculer les chaleurs d'adsorption isostère et de chimisorption.

Dans le domaine de température allant de - 78°C à + 20°C, l'isotherme (Fig. 42) à - 78°C permet de déterminer la surface de l'échantillon et les valeurs des différents recouvrements étudiés. Les courbes $P = f(T)$ (Fig. 43) ont toutes pour origine un point de cette isotherme. Leurs transformées (Fig. 44) $\log_{10} P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ fournissent les valeurs de la chaleur d'adsorption isostère ; elles varient de $16,8 \pm 0,5$ Kcal.mole⁻¹ à $8,5 \pm 0,5$ Kcal.mole⁻¹ pour des recouvrements compris entre 0,05 et 0,2 (courbe 46).

Dans le domaine de température allant de 25 à 90°C, l'isotherme de départ est tracée à 25,5°C (Fig. 42). Les courbes $P = f(T)$ et leurs transformées dans le diagramme $\log_{10} P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ ont été tracées pour des valeurs de θ allant de 0,17 à 0,10. (Fig. 43 et 45).

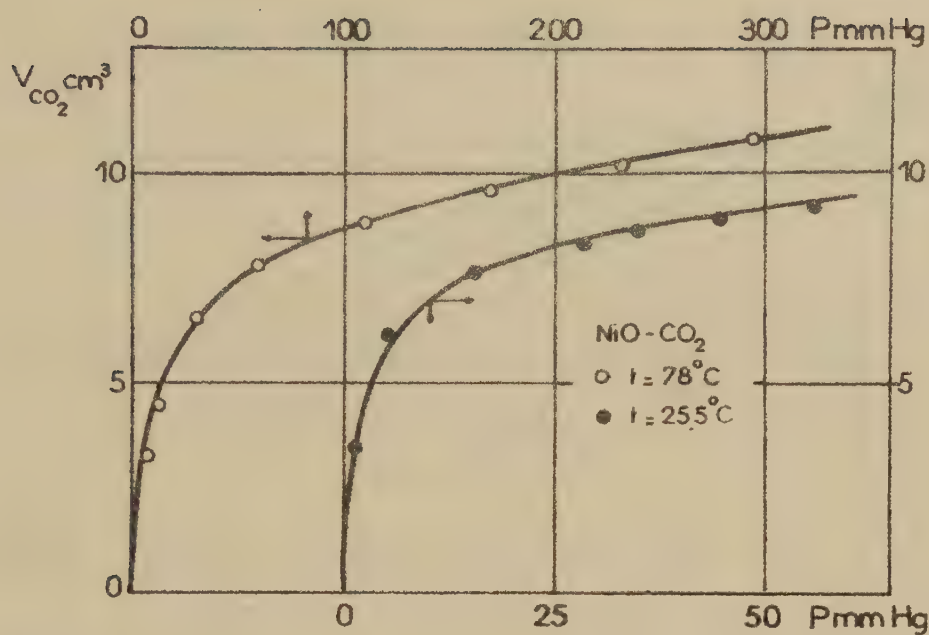


Fig. 42 : Isotherme d'adsorption de CO₂ sur NiO à -78°C et $+25,5^\circ\text{C}$.

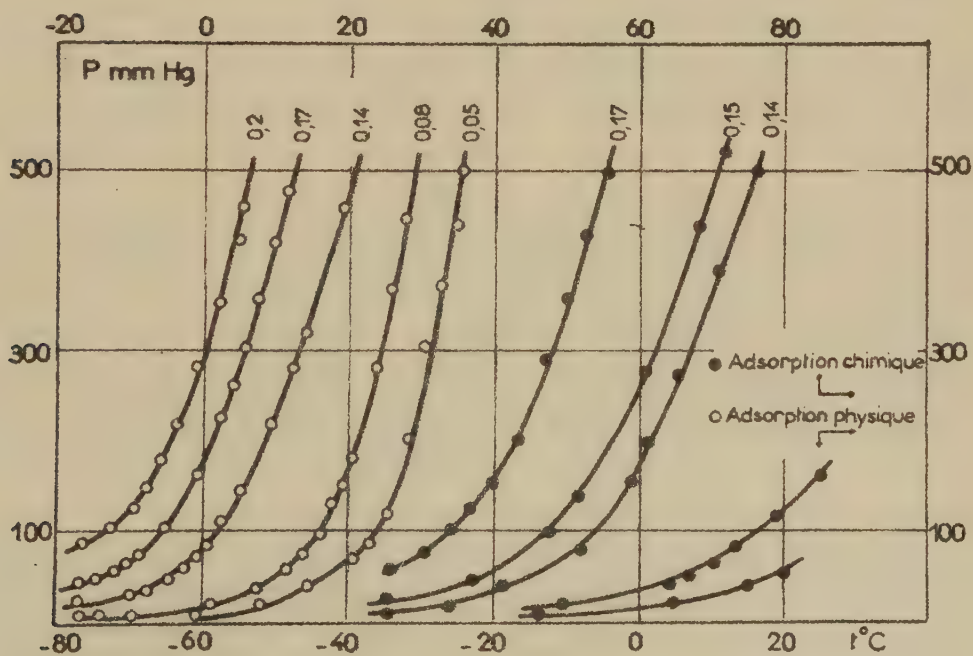


Fig. 43 : Isostères d'adsorption physique et de chimisorption de CO₂ sur NiO.

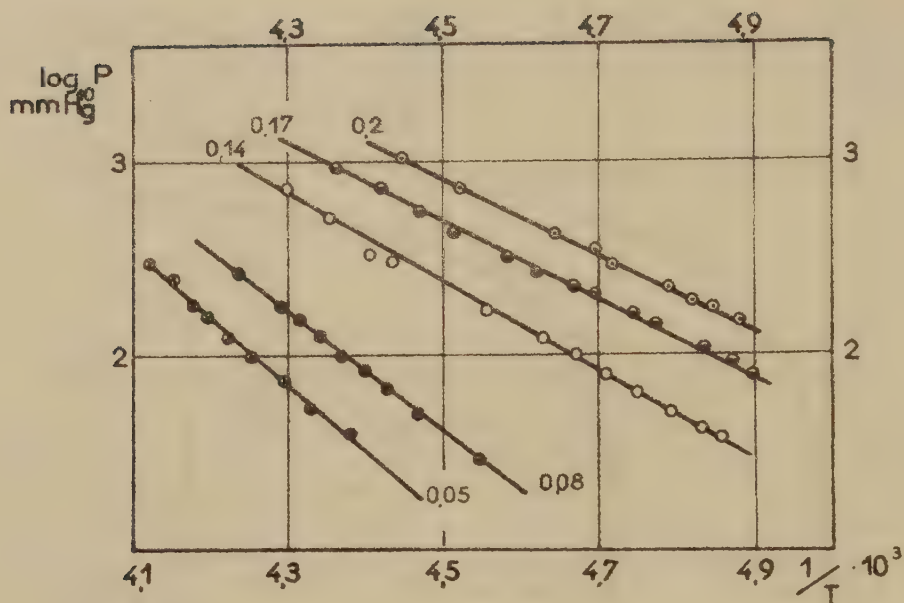


Fig. 44 : Transformées dans le diagramme $\log_{10} P = f(1/T)$ des isostères d'adsorption physique de CO_2 sur NiO .

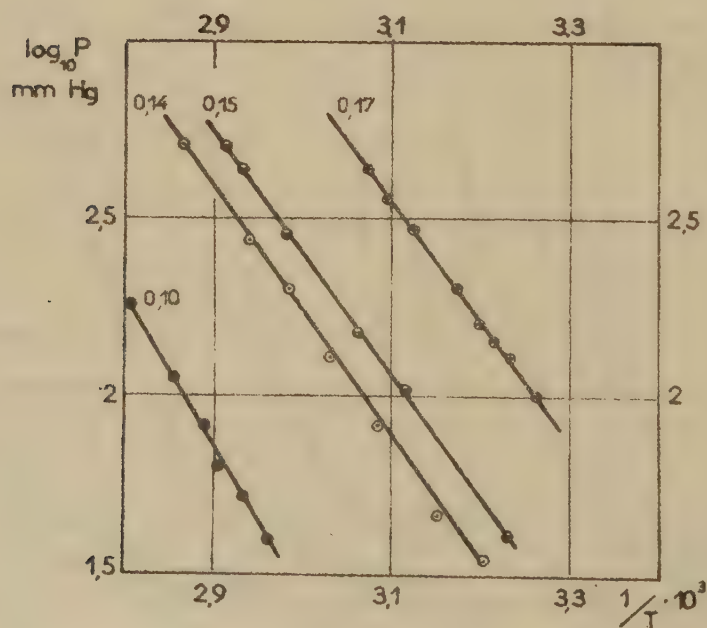


Fig. 45 : Transformées dans le diagramme $\log_{10} P = f(1/T)$ des isostères de chimisorption de CO_2 sur NiO .

ΔH varie de $19 \pm 0,5 \text{ Kcal.mole}^{-1}$ à $16 \pm 0,5 \text{ Kcal.mole}^{-1}$ lorsque θ varie de 0,1 à 0,17 (Fig. 46).

A partir de l'ensemble des courbes isostériques, nous avons tracé un réseau de courbes isobares (Fig. 47) afin de déterminer les domaines de température dans lesquels CO_2 se fixe par adsorption physique et par adsorption chimique.

Pour une valeur identique du coefficient de recouvrement θ , les valeurs de ΔH sont différentes pour ces deux modes d'adsorption. A titre d'exemple pour $\theta = 0,1$:

chimisorption $\Delta H = 19,0 \pm 0,5 \text{ Kcal.mole}^{-1}$

adsorption physique $\Delta H = 11,5 \pm 0,5 \text{ Kcal.mole}^{-1}$

SYSTEME $\text{NiS}_2 - \text{SO}_2$:

Nous avons choisi comme exemple pour illustrer notre méthode, l'adsorption de l'anhydride sulfureux sur NiS_2 car ce système permettra de mettre en évidence certains facteurs limitant l'emploi du tracé direct des isostères dans l'étude de l'adsorption d'un gaz sur une phase solide.

Dans le domaine de température compris entre 20°C et 120°C , le tracé direct des isostères permet le calcul direct de la chaleur isostérique d'adsorption. La valeur obtenue par extrapolation pour un recouvrement nul est égal à $(8 \pm 0,5) \text{ Kcal.mole}^{-1}$. La variation de ΔH en fonction du coefficient de recouvrement θ est représentée sur la figure 46.

Au-delà de 120°C , le tracé direct d'une isostère n'est plus possible. En effet, la vitesse de désorption devient très lente. La courbe de détermination d'un point d'équilibre $\Delta P = f(T)$ (Fig. 39) ne présente pas un minimum net, la variation de pression reste nulle dans un domaine de température étendu pouvant aller jusqu'à 10°C . La détermination des coordonnées du point d'équilibre n'est alors plus possible et il faut attendre un temps très long (de 1 heure à 1H 1/2) pour que la quantité de gaz désorbée soit égale à la quantité adsorbée.

Dans ces conditions, pour étudier le système, nous avons tracé les courbes isothermes jusqu'à 160°C . La technique qui consiste à laisser le système évoluer à température constante vers un état d'équilibre semble, dans le cas où les vitesses de réaction sont faibles, préférable à la méthode en montée linéaire de température car elle permet de maintenir en présence les partenaires de la réaction aussi longtemps que l'on veut, à une température donnée.

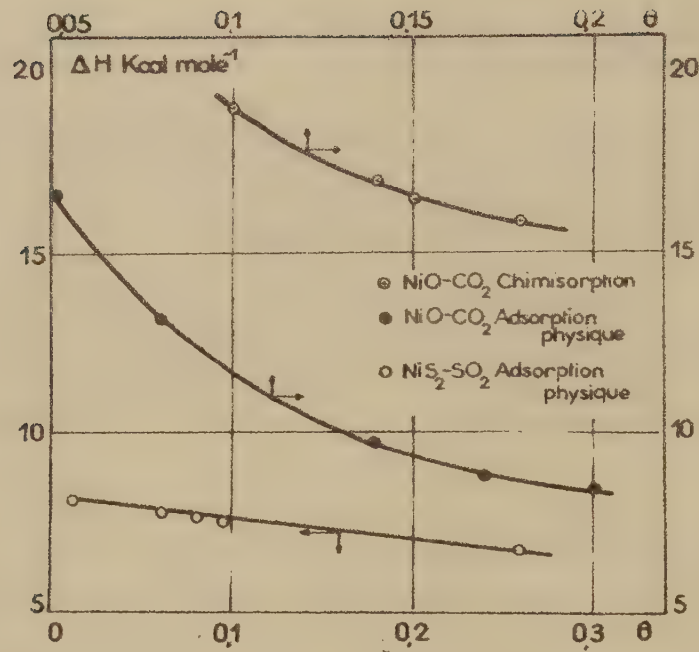


Fig. 46 : Variation de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction du coefficient de recouvrement.

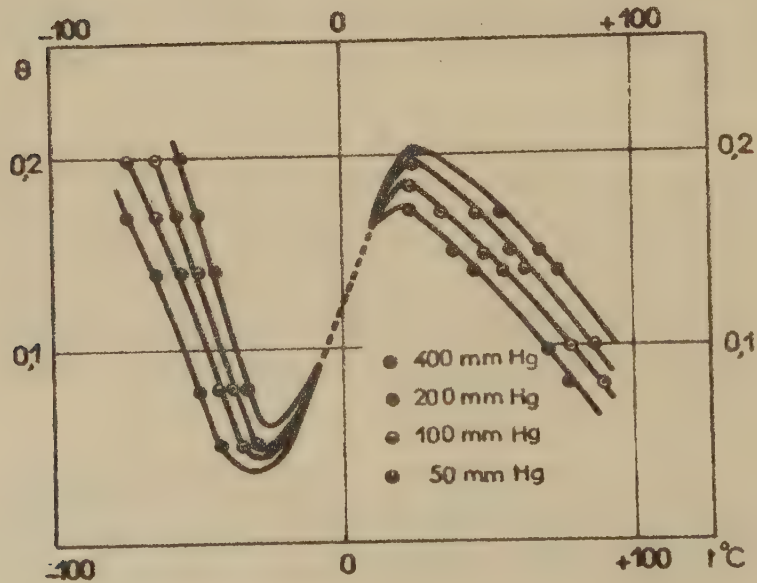


Fig. 47 : Adsorption de CO₂ sur NiO. Isobares donnant la variation du coefficient de recouvrement en fonction de la température.

L'étude des isostères permet de fixer l'ordre de grandeur du nombre d'heures qu'il convient d'attendre pour que le système soit en équilibre. Dans cette étude, nous avons fixé cette durée à environ 5 heures. Dans ces conditions, on peut penser que les pression et les températures mesurées correspondent à un état d'équilibre du système.

L'ensemble des résultats obtenus permet de tracer un réseau d'isobares de 0 à 120°C. Dans ce domaine de température, l'anhydride sulfureux se fixe sur NiS_2 par adsorption physique. Par suite de l'instabilité thermique du disulfure, l'échantillon ne peut être maintenu à une température supérieure à 160°C nous n'avons donc pas étudié le domaine de température où pouvait exister un équilibre de chimisorption.

CONCLUSION.

L'étude du système $\text{NiO} - \text{CO}_2$ au moyen de notre méthode de tracé direct des isostères, nous a fourni des résultats (surface, chaleurs d'adsorption) comparables à ceux qui ont été obtenus par d'autres procédés (tracé des isothermes, mesure calorimétrique).

Cette méthode permet la détermination directe de la chaleur isostérique d'adsorption pour une valeur donnée du coefficient de recouvrement. L'étude complète du réseau d'isothermes n'est donc pas nécessaire, les coefficients de recouvrement pouvant être calculés à partir d'une seule isotherme. La méthode permet en outre, de se rendre compte de la plus ou moins bonne réversibilité de la réaction.

Dans tous les cas où la surface de l'échantillon est petite, les masses de gaz adsorbé étant faibles notre méthode est susceptible de donner des résultats intéressants, car elle permet d'utiliser des quantités de produit importantes ; de l'ordre de 10 g.

Cependant, lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption sont lentes ou très différentes, l'une de l'autre, la méthode ne permet pas d'effectuer un tracé correct des isostères ; la détermination du réseau d'isothermes est préférable. L'étude des isostères permet seulement de se rendre compte du temps nécessaire pour obtenir l'équilibre isotherme.

L'appareillage que nous avons utilisé permettant aussi bien le tracé des isothermes que celui des isostères, quelle que soit la difficulté rencontrée, vitesse de réaction lente ou quantité adsorbée faible, nous avons pu déterminer les valeurs des chaleurs isostériques d'adsorption (Fig. 46) pour les systèmes $\text{NiO}-\text{CO}_2$ et NiS_2-SO_2 .

CONCLUSIONS GENERALES

COMPOSES ETUDIES.

Le sulfate de potassium anhydre forme avec BF_3 deux composés d'addition $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$ et $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{BF}_3$. De même le sulfate de caesium conduit à la formation de $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$ et $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{BF}_3$. Avec les sulfates anhydres de sodium et thallium, seuls les composés d'addition équimoléculaires $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$ et $\text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$ ont été isolés.

En outre, au cours de notre étude, nous avons montré que le trifluorure de bore ne réagit pas avec les sulfates de cuivre, de magnésium, d'aluminium, de titane, de plomb, de chrome, de fer, de nickel et de cobalt.

Les anhydrides succinique, méthylsuccinique, phénylsuccinique et hexahydrophthalique, réagissent avec BF_3 pour former des composés d'addition équimoléculaires. En revanche, nous n'avons obtenu aucun composé d'addition avec les anhydrides maléïque et phthalique.

ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE.

L'étude des spectres de poudre obtenus à partir d'échantillons contenant des quantités de BF_3 variables, nous a permis de prouver l'existence du composé $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{BF}_3$ qui n'était pas jusqu'alors établie avec certitude et de montrer que BF_3 formait avec Cs_2SO_4 deux composés d'addition $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$ et $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{BF}_3$. Nous avons d'autre part déterminé les caractéristiques des spectres de poudre des composés $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{BF}_3$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$ et $\text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$.

PROCESSUS DE FORMATION.

Dans tous les domaines de température où nous avons opéré, les composés d'addition, à l'exception du composé anhydride succinique/ BF_3 sont liquides. Dès les premiers instants de la réaction une couche liquide se forme à la surface de l'échantillon. La vitesse de la réaction est considérablement réduite et devient tri-

butaire de la diffusion des partenaires de la réaction à travers cette couche protectrice, sous l'influence du gradient de concentration en sel, et peut être du gradient de concentration en BF_3 , dissous dans le composé d'addition liquide.

L'existence d'un gradient de concentration du composé de départ dans le composé d'addition fondu semble probable. En effet, au cours de notre étude thermodynamique sur les systèmes constitués par une phase solide, une phase liquide et une phase gazeuse, nous avons montré que la divariance du système ne peut s'expliquer qu'en admettant que la phase liquide n'est pas dans son ensemble une solution saturée mais qu'il existe un gradient de concentration en composé de départ entre la couche liquide au contact du solide et la couche liquide au contact du gaz.

ETUDE THERMODYNAMIQUE.

Suivant la température, la composition et la nature de l'échantillon, trois types d'équilibres sont à envisager :



Le système est divariant. La pression d'équilibre est fonction de la température et de la composition de la phase liquide.



Le système est monovariant. Si la température est fixée, la composition de la phase liquide et la température le sont aussi.



La variance est $v = 1$. La pression d'équilibre n'est fonction que de la température.

Pour étudier les états d'équilibres des systèmes précédents, nous avons mis au point une méthode pour le tracé direct des isostères $P = f(T)$. Cette méthode consiste à suivre au cours d'une montée ou d'une descente linéaire de température, la variation de la pression d'équilibre, la masse de l'échantillon étant maintenue

constante. Nous avons montré que dans le cas des équilibres I, si la masse de l'échantillon est constante, la composition de la phase liquide ne varie pas. Pour chaque valeur de cette composition, nous avons tracé une courbe isostère $P = f(T)$. En revanche, dans le cas des équilibres II le fait de maintenir la masse totale de l'échantillon constante ne fixe pas la composition de la phase liquide, celle-ci est en effet fonction uniquement de la température. Pour ces équilibres, le tracé de la courbe $P = f(T)$ ne permet de calculer la constante d'équilibre que si l'on connaît par ailleurs les valeurs de la composition de la phase liquide en fonction de la température.

INTERPRETATION DES RESULTATS.

Dans le cas des systèmes divariants (équilibre I) les valeurs des enthalpies et des entropies normales de réaction ont été déterminées à partir des familles d'isostères $P = f(T)$ obtenues expérimentalement et des familles d'isothermes que l'on en déduit. Pour exprimer analytiquement les coefficients d'activités des constituants de la phase liquide, nous avons attribué aux systèmes $K_2SO_4.BF_3/K_2SO_4.2BF_3$, $Na_2SO_4/Na_2SO_4.BF_3$ et $Tl_2SO_4/Tl_2SO_4.BF_3$ les propriétés des "solutions régulières". Dans le cas du système $K_2SO_4/K_2SO_4.BF_3$ la théorie des "mélanges simples" s'accorde avec les résultats. Pour les systèmes $Cs_2SO_4.BF_3/Cs_2SO_4.2BF_3$ et $C_5H_6O_3/C_5H_6O_3.BF_3$ les coefficients d'activité ont été exprimés au moyen d'équations du type MARGULES en supposant que seuls les termes au-delà de la puissance 3 sont négligeables.

Lorsque le système comporte une phase liquide et une phase solide (équilibre II) la pression d'équilibre à une température donnée est fonction de la composition globale de l'échantillon alors que la règle des phases laisse prévoir l'existence d'une courbe d'équilibre $P = f(T)$ unique. Ceci nous a conduit à formuler l'hypothèse selon laquelle la phase liquide ne serait pas dans son ensemble une solution saturée mais qu'il existerait un gradient de concentration en composé dissous au sein du liquide.

Enfin, pour les composés d'addition obtenus avec les anhydrides succinique et hexahydrophthalique, les enthalpies et les entropies normales de réaction ont été calculées à partir des courbes d'équilibres $P = f(T)$ (équilibre III).

PRECISION SUR LA METHODE D'ETUDE DES EQUILIBRES.

La précision sur la mesure des pressions et des températures d'équilibre au moyen de la méthode que nous avons mise au point, est d'autant plus grande que la température est plus élevée, que les volumes V de l'enceinte réactionnelle et V' des appareils de mesure de pression sont plus faibles et que la vitesse de variation de température en fonction du temps est plus petite.

Au cours de la détermination d'un point d'équilibre, la composition de l'échantillon varie d'autant moins que la masse de l'échantillon est plus grande. D'autre part, la courbe représentant la variation de pression due à la variation de température doit avoir une pente aussi faible que possible. Pour qu'il en soit ainsi, nous avons utilisé deux types de montages :

1 . Montage à une seule cellule avec un volume extérieur V' grand par rapport au volume réactionnel V .

2 . Montage à deux cellules, la variation de pression due à la variation de température dans la cellule de mesure est compensée par une variation égale dans la cellule de référence.

ADSORPTION D'UN GAZ SUR UNE SURFACE SOLIDE.

Notre méthode d'étude des systèmes divariants peut être utilisée pour la détermination directe des chaleurs isostériques d'adsorption d'un gaz sur une phase solide, dans tous les cas où les vitesses d'adsorption et de désorption sont grandes. Par contre, lorsque les réactions d'adsorption ne sont pas parfaitement réversibles (vitesse de désorption très lente) le tracé direct des isostères ne peut être envisagé ; la détermination des chaleurs d'adsorption isostère à partir des isothermes d'adsorption est préférable. Notre méthode permet néanmoins dans ce cas de préciser les conditions expérimentales les plus favorables à un tracé correct des isothermes d'adsorption.

L'appareillage que nous avons réalisé qui permet à la fois le tracé direct des isostères et celui des isothermes représente donc un progrès, nous avons contrôlé son fonctionnement en déterminant les chaleurs isostères d'adsorption pour les systèmes NiO-CO_2 et $\text{NiS}_2\text{-SO}_2$.

RESUME

Nous pouvons résumer ainsi les principaux résultats de notre travail :

Composés d'addition avec les sulfates anhydres.

Avec les sulfates de potassium, sodium, caesium et thallium BF_3 forme, par action directe du gaz sur le sel finement divisé, les composés d'addition suivants :

$\text{K}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{BF}_3$, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$, $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$, $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{BF}_3$ et $\text{Tl}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$.

L'étude radiocristallographique des composés $\text{K}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{BF}_3$, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$ et $\text{Tl}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$, nous a permis de déterminer les caractéristiques de leurs spectres de diffraction X qui étaient jusqu'alors inconnus et de préciser l'existence du composé $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{BF}_3$ qui n'avait pas été établie avec certitude.

Dans les conditions de température et de pression où la vitesse de formation de ces composés est appréciable, ils sont obtenus fondus. L'observation de la formation de $\text{K}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$ à partir d'un cristal de K_2SO_4 nous a permis de montrer que le processus de formation du composé liquide était le suivant : dès les premiers instants de la réaction une fine couche liquide recouvre la surface du cristal. A partir de cette couche liquide prennent naissance des gouttes qui viennent se rassembler à la base du cristal.. Pour que la formation du composé d'addition puisse se poursuivre, les partenaires de la réaction doivent diffuser à travers cette couche liquide ce qui a pour conséquence un ralentissement considérable de la vitesse de réaction.

Nous avons montré que les réactions de formations étaient réversibles et que le composé d'addition liquide pouvait dissoudre le sulfate à partir duquel il était formé. En outre, dans un domaine de température compris entre 20 et 400°C, nous n'avons obtenu aucun composé d'addition ni aucune réaction chimique entre BF_3 et les sulfates de cuivre, de magnésium, d'aluminium, de titane, de plomb, de chrome, de fer, de nickel et de cobalt.

Composés d'addition avec les anhydrides.

Une étude analogue effectuée sur les anhydrides succinique, méthylsuccinique, phénylsuccinique, tétra et hexa-hydrophthalique nous a permis de mettre en évidence l'existence de composés d'addition équimoléculaires entre BF_3 et ces anhydrides. Ces composés

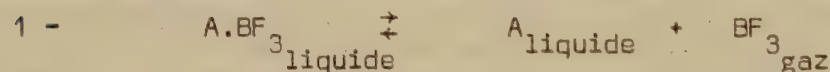
d'addition ont été préparés par action directe de BF_3 gazeux sur l'anhydride solide et dans les conditions où nous avons opéré, à l'exception du composé anhydride succinique - BF_3 , ils sont obtenus à l'état liquide, ils peuvent dissoudre l'anhydride de départ et les réactions de formation sont réversibles.

Les anhydrides maléïque et phtalique ne donnent aucune réaction avec BF_3 dans un domaine de température compris entre -70°C et la température de fusion de l'anhydride.

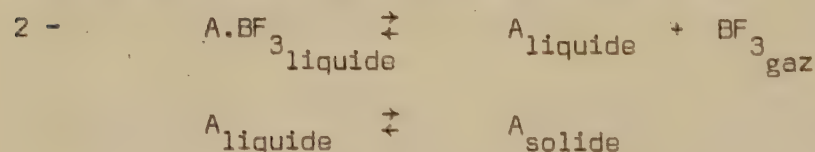
A partir des composés d'addition anhydride - BF_3 et du ferrocène, il nous a été possible d'effectuer une réaction de condensation du type Friedel et Craft. Les produits obtenus sont identiques à ceux préparés à partir du ferrocène et des anhydrides purs en présence de BF_3 ou AlCl_3 . Les composés d'addition anhydride - BF_3 serviraient donc très vraisemblablement d'intermédiaires dans les réactions de condensation effectuées sous atmosphère de BF_3 .

Etude des domaines de stabilité des composés d'addition.

Suivant la nature du composé d'addition, le domaine de température exploré et la composition de l'échantillon, nous avons été amené à envisager trois types d'équilibre :



La phase liquide comporte deux constituants A.BF_3 et A dissous dans A.BF_3 . Le système est divariant.



Ces systèmes sont obtenus dans des domaines de température et de composition où A_{solide} n'est pas totalement miscible dans A.BF_3 fondu.



Les systèmes 2 et 3 sont monovariants.

Nous avons proposé une méthode qui permet l'étude des états d'équilibres de ces différents systèmes. Elle consiste à tracer les courbes d'équilibre $P = f(T)$, en montée et en descente linéaire

de température, la masse de la phase condensée étant maintenue constante au cours de la variation de température.

Nous avons ainsi pour chaque composé d'addition déterminé le diagramme donnant la variation de la pression d'équilibre en fonction de la température et de la composition du système. L'étude des familles d'isostères $P = f(T)$ et d'isothermes $P = f(c)$ nous a permis de préciser à quel type de solution appartenait le système dans le cas de l'équilibre 1.

Enfin, à partir de nos résultats expérimentaux, nous avons calculé les enthalpies et les entropies normales de réaction qui étaient jusqu'alors inconnues.

Méthode d'étude des équilibres.

La détermination des diagrammes d'équilibre dans le cas de systèmes du type 1 avait déjà fait l'objet d'autres études. Les méthodes expérimentales indiquées dans ces travaux permettaient seulement de tracer la courbe d'équilibre $P = f(T)$ pour le composé d'addition pur, la méthode que nous proposons semble préférable car elle permet d'obtenir les courbes d'équilibre $P = f(T)$ dans un large domaine de composition de la phase liquide. Au cours de notre étude, nous avons fixé les conditions expérimentales les plus favorables pour son utilisation, déterminé la précision que l'on pouvait en attendre et présenté deux types de montage expérimentaux.

Cette méthode peut en outre être généralisée à l'étude de tout système formé par un gaz et une phase condensée comprenant deux constituants. Elle peut être appliquée à l'étude de la dissociation des hydrates zéolitiques et des équilibres d'adsorption. Son emploi pour la détermination des chaleurs isostères d'adsorption de CO_2 sur NiO et SO_2 sur NiS_2 nous a permis de préciser ses limites d'utilisation au cas de l'étude des équilibres d'adsorption d'un gaz sur une phase solide.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J.L. HOARD, S. GELLER, T.B. OWEN, Acta Cryst. 4-405 (1951).
- (2) S. GELLER, J.L. HOARD, Acta Cryst. 4-399 (1951).
- (3) S. GELLER, J.L. HOARD, Acta Cryst. 3-121 (1950).
- (4) J.L. HOARD, T.B. OWEN, A. BUZZELL, O.N. SALMON, Acta Cryst. 3-130 (1950).
- (5) J.L. HOARD, S. GELLER, W.M. CASHIM, Acta Cryst. 4-96 (1951).
- (6) A.V. TOPCHIEV, Ya M. PAUSHKIN, "Les composés de BF_3 comme catalyseur dans les réactions d'alcalinisation, de polymérisation et de condensation. Gost-Optekhizdat Moscow/Leningrad (1949).
- (7) I.G. RYSS, N.P. PISARZHEVKATA, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 87, 995, (1952).
- (8) A.M. LAUBENGAYER et G.F. CONDIKE, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2274, (1948).
- (9) J.R. BRIGHT, W.C. FERNELIUS, J. Amer. Chem. Soc. 65, 735 (1943).
- (10) J.F. BROWN, J. Amer. Chem. Soc. 74, 1219 (1952).
- (11) S. RIDEAL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22, 952 (1889).
- (12) C.A. KRAUS, E.H. BROWN, J. Amer. Chem. Soc. 51, 2690 (1929).
- (13) G.M. PHILLIPS, L.E. SUTTON, J.S. HUNTER, J. Chem. Soc. 146 (1945).
- (14) P.A. VAN DER MEULEN, H.A. HELLER, J. Amer. Chem. Soc. 54, 4404 (1932).
- (15) D.R. MARTIN, Chem. Rev. 42, 581 (1948).
- (16) H. BOWLUS, J.A. NIEUWLAND, J. Amer. Chem. Soc. 53, 3835 (1931).
- (17) F.J. SOWA, J.A. NIEUWLAND, J. Amer. Chem. Soc. 55, 5052 (1933).
- (18) S. SUGDEN et WALOFF, J. Chem. Soc. 1492 (1932).
- (19) G. PATEIN, C.R. Acad. Sci. Paris 113, 85 (1891).
- (20) E. POHLAND, W. HARLOS, Z. Anorg. Chem. 207, 242 (1932).
- (21) H.C. BROWN, R.B. JOHANNESSEN, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2934 (1950).
- (22) H. MEERWEIN, W. PANNWITZ, J. Prakt. Chem. 141, 123 (1934).
- (23) J.S. Mc GRATH, G.G. STACK, P.A. Mc CUSKER, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1263 (1944).
- (24) L.J. KLINKENBERG, J.A. KETELAAR, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 54, 959 (1935).
- (25) I.G. RYSS, Zh. Obshch. Khim. Mosk. 16, 531 (1946).
- (26) C.A. WAMSER, J. Amer. Chem. Soc. 73, 409 (1951).
- (27) A.V. TOPCHIEV, Ya M. PAUSHKIN, T.P. VISHNYAKOVA, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 80, 381 (1951).
- (28) A.V. TOPCHIEV, Ya M. PAUSHKIN, Neft. Khoz. 6, 54 (1947).
- (29) P.I. TITOV, Zh. Obshch. Khim. Mosk. 18, 733 (1948).
- (30) A.V. TOPCHIEV, Ya. M. PAUSHKIN, Trans. Gubkin. Petrol Inst. Moscow 6, 35 (1947).

- [31] A.V. TOPCHIEV, Ya M. PAUSHKIN, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk. 813 (1947).
- [32] F.J. SOWA, J.W. KROEGER, A. NIEUWLAND, J. Amer. Chem. Soc. 57, 454 (1934).
- [33] J.W. KROEGER, F.J. SOWA, J.A. NIEUWLAND, J. Amer. Chem. Soc. 59, 965 (1937).
- [34] U.S. PAT. 2109340, Chem. Abstract. 322959 (1938).
- [35] P. BAUMGARTEN, H. HENNIG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 72, 1743 (1939).
- [36] P. BAUMGARTEN, E. MULLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 69, 2688 (1936).
- [37] O. RUFF, O. BRETSCHNEIDER, Z. Anorg. Chem. 206, 59 (1932).
- [38] P. BAUMGARTEN, W. BRUNS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 72, 1753 (1939).
- [39] J. GOUBEAU, H. KELLER, Z. Anorg. Chem. 267, 1 - 26 (1952).
- [40] J. GOUBEAU, H. KELLER, Z. Anorg. Chem. 265, 73 (1951).
- [41] P. BAUMGARTEN, W. BRUNS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 80, 517 (1947).
- [42] H.S. BOOTH, D.R. MARTIN, J. Amer. Chem. Soc. 64, 2198 (1942).
- [43] G.T. MORGAN, R. TAYLOR, J. Soc. Chem. Ind. Lond. 50, 869 (1931).
- [44] H. MEERWEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 66, 411 (1933).
- [45] H. MEERWEIN, H. MAIER-HUSSER, J. Prakt. Chem. 134, 51 (1932).
- [46] J.A. NIEUWLAND, R.R. VOGT, W.L. FOOLEY, J. Amer. Chem. Soc. 52, 1018 (1930).
- [47] F.J. SOWA, H.D. HINTON et J.A. NIEUWLAND, J. Amer. Chem. Soc. 55, 3402 (1933).
- [48] S.V. ZAVGORODNII Usp. Khim. Mosk. 6, 178 (1937).
- [49] H. MEERWEIN, D. VOSSSEN, J. Prakt. Chem. 141, 149 (1939).
- [50] A.W. LAUBENGAYER, G.R. FINLAY, J. Amer. Chem. Soc. 65, 884 (1943).
- [51] H.C. BROWN, R.M. ADAMS, J. Amer. Chem. Soc. 64, 2557 (1942).
- [52] S.H. BAUER, G.R. FINLAY, A.W. LAUBENGAYER, J. Amer. Chem. Soc. 67, 339 (1945).
- [53] H.C. BROWN, R.M. ADAMS, J. Amer. Chem. Soc. 65, 2253 (1943).
- [54] H.C. BROWN, H.I. SCHLESINGER, A.B. BURG, J. Amer. Chem. Soc. 61, 673 (1939).
- [55] A.F.O. GERMANN, H.S. BOOTH, J. Phys. Chem. 30, 369 (1926).
- [56] D.R. MARTIN, R.E. DIAL, J. Amer. Chem. Soc. 72, 852 (1950).
- [57] D.R. MARTIN, Chem. Rev. 34, 461 (1944).
- [58] E.C. HUGHES, D.M. DARLING, Indust. Engng. Chem. 43, 746 (1951).
- [59] Mc CAULEY D.A., A.P. LIEN, J. Amer. Chem. Soc. 73, 2013 (1951).
- [60] H.I. SCHLESINGER, H.C. BROWN, J.R. GALBRAITH, J.J. KATZ, J. Amer. Chem. Soc. 75, 195 (1953).
- [61] I. SHAPIRO, H.G. WEISS, J. Amer. Chem. Soc. 75, 1753 (1953).
- [62] A. BELLANCA, F. SGARLATA, Rend. Soc. Mineralogie Ital. 7, 42 (1951).
- [63] J.H. DE BOER, J.A.H. VAN LIEMPT, Rec. Trav. Chem. 46, 124 (1927).
- [64] E. PESCE, GAZZETTA, 60, 936 (1930).
- [65] J.L. HAORD, V. BLAIR, J. Amer. Chem. Soc. 57, 1985 (1935).
- [66] L.J. KLINKENBERG, J.A.A. KETELAAR, Rec. Trav. Chem. 54, 959 (1935).

- [67] D. VORLANDER, J. HOLLATZ, J. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 65, 535 (1932).
 - [68] R.W.G. WYCKOFF, Crystal. Structure, 1951, Ney-York.
 - [69] D.R. MARTIN, J.K. RIECKE, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5895 (1951).
 - [70] C.D. WEST, Z. Krit. 91, 480 (1935).
 - [71] E. WILKE-DORFURT, G. BALZ, Z. Anorg. Chem. 159, 197 (1927).
 - [72] H. FUNK, F. BINDER, Z. Anorg. Chem. 155, 327 (1926).
 - [73] E. WILKE-DORFURT, Angew. Chem. 37, 712 (1924).
 - [74] I.G. RYSS, E.M. POLYAKOVA, Zhur. Olschei. Khim. 18, 286 (1948).
 - [75] EL'KENBARD A.G., Sbornik. Statei po Olschei. Khim. 2, 1239 (1953).
 - [76] G. BALZ, W. ZINSER, Z. Anorg. Chem. 221, 225 (1935).
 - [77] P. BAUMGARTEN, W. BRUNS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 74, 1232 (1941).
 - [78] H. MEERWEIN, W. PANNWITZ, J. Pr. Chem. 141, 123 (1934).
 - [79] F. HUDSWELL, J.S. NAIRN, K.L. WILKINSON, J. Appli. Chem. 1, 333 (1951).
 - [80] LEBEAU, Comptes Rendus, t 137, page 1255 (1903).
 - [81] L.J. KLINKENBERG, Rec. Trav. Chem. 56, 36 (1937).
 - [82] R. CAILLAT, thèse de Doctorat (1945).
 - [83] P. BARRET, Bull. Soc. Chim. France 6, 912 (1957).
 - [84] SUDHAM et STONE, Chemisorption, 1956, page 213-15.
 - [85] P.C. GRAVELLE, S.J. TEICHNER, J. Chim. Phys. 61, 527 (1964).
 - [86] M. MARGULES, Sitzungsber. Wien. Akad. (2) 104, 1243 (1895).
 - [87] K. WOHL, Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs. 42, 215 (1946).
 - [88] J.H. HILDEBRAND, Proc. Nat. Acad. Sci. 13, 267 (1927).
 - [89] J.H. HILDEBRAND, J. Amer. Chem. Soc. 51, 66 (1929).
 - [90] E.A. GUGGENHEIM, Trans. Faraday Soc. 44, 1007 (1948), Thermodynamique 1965, page 234.
 - [91] J.J. VAN LAAR, Z. Phys. Chem. 72, 723 (1910), 83, 599 (1913).
 - [92] J. BOICHARD, thèse de Doctorat (1962).
 - [93] B. GAUTHERON, thèse de Doctorat (1965).
 - [94] A. RAY et G.J. MITRA, Indian Chem. Soc. 35, 677 (1958).
 - [95] A. RAY et G.J. MITRA, Indian, Chem. Soc. 35, 690 (1958).
-

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

METHODES DE CROISSANCE DES CRISTAUX UNIQUES PAR REACTIONS
DE TRANSPORT

Vu et approuvé
Dijon, le 22.11.55

Le Doyen
de la Faculté des Sciences

Raymond CIRY

Dijon, le 25.2.56

Vu et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie
de Dijon

Marcel BOUCHARD

Marcel Bouchard

